



11 Veröffentlichungsnummer: **0 269 806 A1**

12 **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

21 Anmeldenummer: 87114161.0

51 Int. Cl.<sup>4</sup>: **C07D 231/14**, **C07D 231/16**,  
**C07D 403/06**, **C07D 403/04**,  
**C07D 413/04**, **C07D 403/10**,  
**A01N 43/56**

22 Anmeldetag: 29.09.87

30 Priorität: 04.10.86 DE 3633840

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
 08.06.88 Patentblatt 88/23

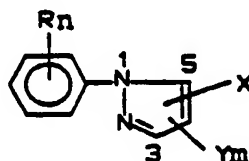
84 Benannte Vertragsstaaten:  
 AT BE CH DE ES FR GB GR IT LI NL SE

71 Anmelder: **HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT**  
 Postfach 80 03 20  
 D-6230 Frankfurt am Main 80(DE)

72 Erfinder: **Sohn, Erich, Dr.**  
 Lerchenbergstrasse 46/1  
 D-7300 Esslingen(DE)  
 Erfinder: **Handte, Reinhard, Dr.**  
 Thellweg 23  
 D-8901 Gablingen(DE)  
 Erfinder: **Mildenberger, Hilmar, Dr.**  
 Fasanenstrasse 24  
 D-6233 Kelkheim (Taunus)(DE)  
 Erfinder: **Bürstall, Helmut, Dr.**  
 Am Hohlacker 65  
 D-6000 Frankfurt am Main 50(DE)  
 Erfinder: **Bauer, Klaus, Dr.**  
 Doerner Strasse 53D  
 D-6450 Hanau(DE)  
 Erfinder: **Bieringer, Hermann, Dr.**  
 Eichenweg 26  
 D-6239 Eppstein/Taunus(DE)

54 **Phenylpyrazolcarbonsäurederivate, ihre Herstellung und Verwendung als Pflanzenwachstumsregulatoren und Safener.**

97 Verbindungen der Formel I



(I),

worin R Halogen, Hydroxy, Cyano, Nitro, (subst.) Alkyl, (subst.) Alkoxy, (Halogen)alkylthio, Carboxy, Alkoxycarbonyl; (Halogen)Alkylsulf(inyl)(onyl) oder -(onyloxy); (Halogen)phenyl, (Halogen)phenoxy; X in 3 oder 5-Position einen (Thio)carbonsäure- oder davon abgeleiteten gegebenenfalls heterocyclischen Rest; Y = Halogen, m = die Zahl 0 oder 1 und n eine Zahl von 0 bis 5 bedeutet, besitzen wertvolle pflanzenwuchsregulierende Eigenschaften und eignen sich darüberhinaus als Safener zum Schutz von Kulturpflanzen vor phytotoxischen Nebenwirkungen von Herbiziden.

EP 0 269 806 A1

HOECHST AKTIENGESellschaft

HOE 86/F247

Dr. AU/gm-je

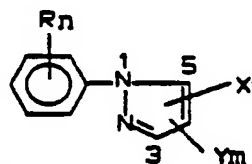
## Beschreibung

Phenylpyrazolcarbonsäurederivate, ihre Herstellung und Verwendung als Pflanzenwachstumsregulatoren und Safener

Phenylaminopyrazole mit herbizider Wirkung sind z.B. aus EP-A 138 149 bekannt.

Es wurden neue Phenylpyrazolcarbonsäurederivate gefunden die überraschenderweise hervorragende pflanzenwachstumsregulierende Eigenschaften besitzen und darüber hinaus phytotoxische Nebenwirkungen von Herbiziden gegenüber Kulturpflanzen vermindern.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher die Verbindungen der Formel I



(I),

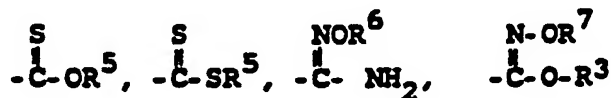
20 worin

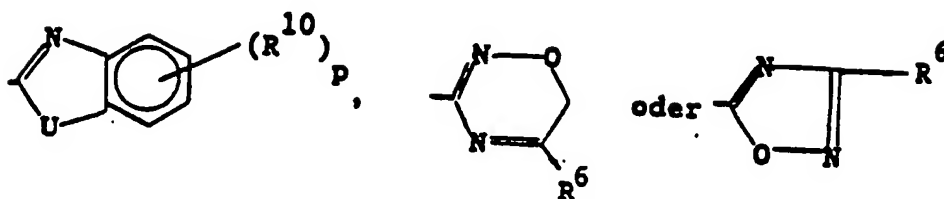
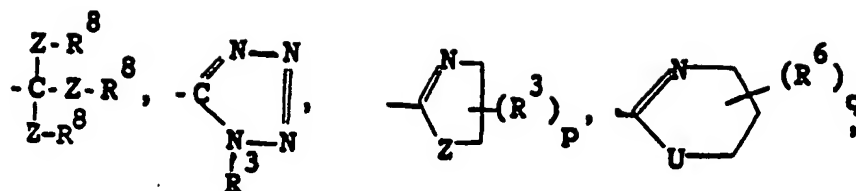
R unabhängig voneinander Halogen, Hydroxy, Cyano, Nitro, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)Alkyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)Halogenalkyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)Alkoxy- (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)Alkoxy, (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)Alkoxy-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkoxy, (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)Halogenalkoxy, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)Alkylthio, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)Halogenalkylthio, Carboxy, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)Alkoxycarbonyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)Alkylsulfinyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)Halogenalkylsulfinyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)Alkylsulfonyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)Halogenalkylsulfonyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkylsulfonyloxy, Halogen(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkylsulfonyloxy, Phenyl, Halogenphenyl, Phenoxy oder Halogenphenoxy,

30 X = in Position 3 oder 5 des Pyrazolringes orientiert ist und einen Rest der Formeln



35





Y = Halogen

Z = O oder S

U = O, S oder N-R<sup>6</sup>,

15

R<sup>1</sup> Wasserstoff, (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)Alkyl,

(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)Alkyl, das ein- oder mehrfach durch Halogen  
und/oder ein- bis zweifach durch Hydroxy,

(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)Alkoxy,

20

(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)Alkoxy(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkoxy, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkylthio,

(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)Alkylsulfinyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)Alkylsulfonyl, Mono- ode

Di-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl)amino, Cyano, Aminocarbonyl,

(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)Alkylcarbonyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy)carbonyl,

Cyclo(C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>)-alkyl, Tri(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyl-silyl, Benzyloxy,

25

Benzyloxyethoxy, Phenyl, Phenyl, das durch Halogen oder

(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)Alkyl substituiert ist, durch Phenoxy,

Phenylthio, die durch Halogen oder (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkyl

substituiert sein können, durch Oxiranyl,

Tetrahydrofuryl, Triazolyl, Pyridinyl, Imidazolyl, durch

30

Carboxy, Carboxylat mit einem für die Landwirtschaft

einsetzbaren Kation oder durch den Rest

-O-N=C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> substituiert ist,

(C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>)Alkenyl, (C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>)-Halogenalkenyl,

unsubstituiertes oder durch Halogen oder (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)Alkyl

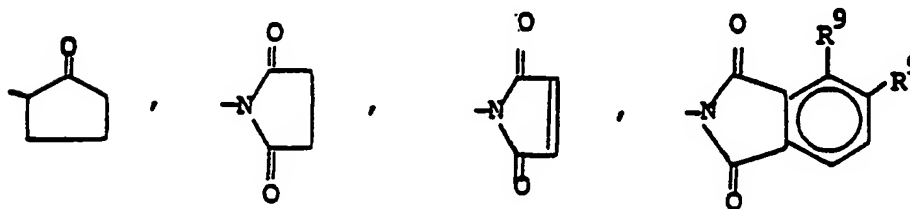
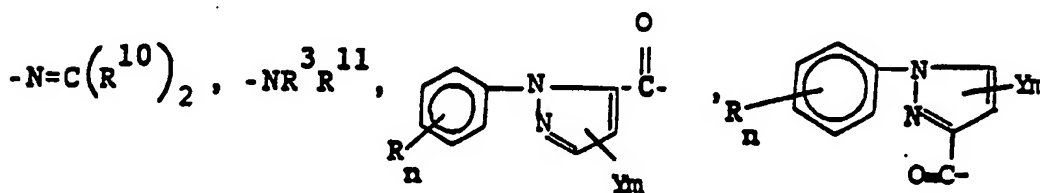
35

substituiertes Cyclo(C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>)alkyl, unsubstituiertes oder

durch Halogen oder (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)Alkyl substituiertes

Cyclo(C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>)alkenyl, (C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>)Alkynyl,  
 1,2-Epoxy-prop-3-yl, Phenyl oder Phenyl, das ein oder  
 zweifach durch Halogen, Nitro, Cyano, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)Alkyl,  
 (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy)carbonyl oder (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)Alkoxy substituiert  
 5 ist, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl)carbonyl, Phenylcarbonyl, wobei der  
 Phenylring durch Halogen, Nitro, Cyano oder  
 (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)Alkyl substituiert sein kann,

einen Rest der Formeln



oder ein für die Landwirtschaft einsetzbares Kation,

25 R<sup>2</sup> (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)Alkyl oder (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)Alkyl, das bis zu zweifach  
 durch (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)Alkoxyethoxy, Cyclo(C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>)alkyl,  
 Benzyloxy, Phenyl, Phenoxy, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)Alkylthio, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-  
 Alkoxy)-carbonyl, Carboxy oder Carboxylat mit einem für  
 30 die Landwirtschaft einsetzbares Kation, substituiert  
 ist,

R<sup>3</sup> jeweils unabhängig voneinander (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkyl, Phenyl  
 oder (C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkenyl,

- $R^4$  Wasserstoff,  $(C_1-C_{12})$ Alkyl oder  $(C_1-C_{12})$ Alkyl, das bis zu zweifach durch  $(C_1-C_6)$ Alkoxy,  $(C_1-C_6)$ Alkoxy-ethoxy, Hydroxy, Hydroxyimino,  $(C_1-C_4)$ -Alkoxyimino, Halogen, Cyclo $(C_3-C_6)$ alkyl, Benzyloxy, Cyano, Aminocarbonyl, Carboxy,  $(C_1-C_4)$ -Alkoxy)-carbonyl, Formyl, Phenyl oder Phenoxy substituiert ist, Phenyl oder Phenyl, das bis zu zweifach durch Halogen, Nitro, Cyano,  $(C_1-C_4)$ Alkyl oder  $(C_1-C_4)$ Alkoxy substituiert ist;  $(C_3-C_6)$ -Alkenyl,  $(C_3-C_6)$ Cycloalkyl, einen Rest der Formeln  
 $-NR^3$ ,  $-O-R^6$ ,  $-NH-CONH_2$ ,  $-NH-CS-NH_2$  oder  $-SO_2R^{13}$  oder  
 $R^3$  und  $R^4$  gemeinsam mit dem Stickstoffatom an das sie gebunden sind, einen gesättigten oder ungesättigten gegebenenfalls benzokonensierten drei- bis siebengliedrigen Ring, der bis zu drei Heteroatome aus der Gruppe O, N oder S enthält und der unsubstituiert oder durch  $(C_1-C_4)$ Alkyl oder Halogen substituiert ist und eine Carbonylgruppe enthalten kann,  
 $R^5$  H,  $(C_1-C_6)$ Alkyl oder Phenyl, oder im Falle  $X =$   
 $-CS-OR^5$  ein für die Landwirtschaft einsetzbares Kation,  
 $R^6$  jeweils unabhängig voneinander H,  $(C_1-C_4)$ Alkyl oder Benzyl,  
 $R^7$  jeweils unabhängig voneinander H,  $(C_1-C_{12})$ Alkyl, das unsubstituiert oder durch Phenyl, das unsubstituiert oder durch Halogen, Nitro, Cyano,  $(C_1-C_4)$ Alkyl oder  $(C_1-C_4)$ Alkoxy substituiert ist, durch Hydroxy, Cyano,  $(C_1-C_4)$ -Alkoxy)-carbonyl,  $(C_1-C_4)$ -Alkylthio,  $(C_1-C_4)$ -Alkoxy, Cyclo $(C_5-C_7)$ alkyl oder Benzyloxy substituiert ist,  
 $(C_3-C_6)$ Alkenyl, Halogen $(C_3-C_6)$ Alkenyl,  
 $(C_3-C_6)$ Alkinyl, Cyclo $(C_5-C_8)$ alkyl,  
Cyclo $(C_5-C_6)$ alkenyl,  $(C_1-C_6)$ -Alkyl)carbonyl,

5

Halogen(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl)carbonyl,  
 [(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl)amino]carbonyl, Benzoyl, Halogenbenzoyl  
 oder Methylbenzoyl

- 5 R<sup>8</sup> jeweils unabhängig voneinander (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)Alkyl, das  
 unsubstituiertes oder durch Phenyl,  
 Cyclo(C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>)alkyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)Alkoxy, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)Alkylthio  
 oder Halogen substituiert ist,  
 oder zwei Reste R<sup>8</sup> gemeinsam mit Z und dem  
 10 Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, einen  
 unsubstituierten oder durch (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)Alkyl, Hydroxy-  
 (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyl, Halogen(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyl oder Phenyl  
 substituierten 5- oder 6-gliedrigen gesättigten  
 heterocyclischen Ring;
- 15 R<sup>9</sup> jeweils unabhängig voneinander H, Halogen, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-  
 Alkyl, Nitro oder Cyano,
- R<sup>10</sup> unabhängig voneinander H, (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)Alkyl, das  
 20 unsubstituiert oder durch (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)Alkoxy, Triazolyl  
 oder Imidazolyl substituiert ist, Cyclo(C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>)alkyl,  
 (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)Alkenyl, Phenyl oder Benzyl, oder im Falle R<sup>1</sup>=-N=C(R<sup>10</sup>)<sub>2</sub> beide Rest-  
 R<sup>10</sup> gemeinsam mit dem Kohlenstoffatom, an das sie  
 gebunden sind, ein unsubstituiertes oder durch Methyl  
 25 oder Halogen substituiertes Cyclo-(C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>)alkyl,
- R<sup>11</sup> (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)Alkyl, Phenyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl)carbonyl, Benzyl,  
 Benzoyl, Halogenbenzyl, Halogenbenzoyl oder  
 Methylbenzoyl,
- 30 R<sup>12</sup> H, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)Alkyl, Formyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl)carbonyl,  
 Benzoyl, Halogenbenzoyl, Methylbenzoyl oder  
 Trihalogenacetyl,
- 35 R<sup>13</sup> (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)Alkyl, Phenyl oder Methylphenyl,
- m 0 oder 1,
- n eine ganze Zahl von 0 bis 5, insbesondere 1 bis 3,

p eine ganze Zahl von 0 bis 4, insbesondere 0 bis 2 und

q eine ganze Zahl von 0 bis 6, insbesondere 0 bis 3,

5 bedeuten, sowie deren für landwirtschaftliche Zwecke verträglichen Salze und Quaternisierungsprodukte.

Die Salzbildung bzw. Quaternisierung erfolgt hierbei am  
 10 basischen Stickstoffatom des Pyrazolrings. Die Salzbildung  
 oder Quaternisierung ist nicht möglich, wenn  $R^1$ ,  $R^5$  ein  
 Kation bedeutet oder  $R$ ,  $R^1$ ,  $R^2$  eine Carboxylatgruppe  
 enthält.

Bevorzugt unter den Verbindungen der Formel I sind insbesondere solche, bei denen  $R$  = Halogen,  $(C_1-C_4)$ Alkyl, Halogen $(C_1-C_4)$ alkyl oder  $(C_1-C_4)$ Alkoxy;  $X$  = CN,  $-COOR^1$ ,  $CO-SR^2$  oder  $-CONR^3R^4$ ;  $Y$  = Halogen;  $R^1, R^2$  = H,  $(C_1-C_4)$ Alkyl  $(C_2-C_4)$ Alkenyl,  $(C_2-C_4)$ Alkynyl,  $(C_1-C_4)$ Alkoxy- $(C_1-C_4)$ alkyl oder ein Kation;  $R^3, R^4$  = H,  $(C_1-C_4)$ Alkyl,  $m$  = 0 oder 1 und  $n$  = 1 bis 3 bedeuten. Von besonderem Interesse hierbei sind Verbindungen mit  $R_n$  = 2,6-Dialkyl, Mono- oder Dihalogen oder mono-Trifluormethyl.

Der Rest Y ist insbesondere in Position 4 des Pyrazolringes orientiert.

Unter Halogen ist F, Cl, Br oder J, insbesondere F, Cl oder Br zu verstehen.

$(C_1-C_4)$ Halogenalkyl enthält 1 bis 5, insbesondere 1 bis 3 Chlor oder Fluoratome; bevorzugt ist der Rest  $CF_3$ .

Halogeniertes  $(C_1-C_{12})$ Alkyl enthält insbesondere 1 bis 13 Chlor- oder Fluoratome, hierzu zählen beispielsweise die Reste 2,2,2-Trichlorethyl, 4-Chlorbutyl, 2,2,2-Trifluorethyl, 1,1,1,3,3,3-Hexafluorprop-2-yl; 2,2,3,4,4,4-Hexafluorbutyl und 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-Tridekafluor-oct-1-yl.

(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)Halogenalkylthio, Halogen(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkylsulfinyl, Halogen(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkylsulfonyl und Halogen(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkylsulfonyloxy enthalten jeweils insbesondere 1 bis 9 Chlор- oder Fluoratome;

Halogeniertes (C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>)Alkenyl enthält insbesondere 1 bis 3 Chlор oder Fluoratome.

Halogenphenyl, Halogenbenzyl oder Halogenbenzoyl enthalten insbesondere 1 bis 3 Fluor, Chlор oder Bromatome.

Unter Trihalogenacetyl ist insbesondere Trichlор- und Trifluoracetyl zu verstehen.

Für den Fall, daß der Rest -NR<sup>3</sup>R<sup>4</sup> (für X = CO-NR<sup>3</sup>R<sup>4</sup>) einen heterocyclischen Ring bildet, ist hierunter beispielsweise Piperidin, Morphin, 2,6-Dimethylmorpholin, Piperazin, Triazol, Imidazol, Pyrazol, Thiazol und Benzimidazol zu verstehen.

Für den Fall, daß in den aufgeführten Substituenten - zusätzlich zum Pyrazolring - weitere basische Stickstoffatome auftreten, ist auch eine mehrfache Salzbildung oder Quaternisierung möglich.

Für die Herstellung der Salze geeignet sind alle anorganischen oder organischen Säuren, die aufgrund ihres pK<sub>s</sub>-Wertes zur Salzbildung befähigt sind, z.B. Halogenwasserstoffsäuren, Salpetersäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Phosphonsäuren, Sulfonsäuren, Halogenosulfonsäuren oder Oxalsäure.

Als Quaternisierungsprodukte sind die Umsetzungsprodukte mit Alkyl-, Alkylthienalkyl-, Alkenylalkyl-, insbesondere (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)Alkyl- und gegebenenfalls im Phenylrest substituierten, insbesondere halogenierten Phenacylhalogeniden zu verstehen. Die Herstellung der Quaternisierungsprodukte der Verbindungen der Formel I erfolgt nach allgemein üblichen Methoden.



Als Kationen für  $R^1$ ,  $R^2$  oder  $R^5$ , die für die Landwirtschaft einsetzbar sind, kommen Metallkationen z.B. Alkali- oder Erdalkalikationen wie Na, K, Mg oder organische Kationen wie organisches substituiertes Ammonium, organisch substituiertes Phosphonium, Sulfonium oder Sulfonium oder andere Stickstoff-Kationen in Betracht.

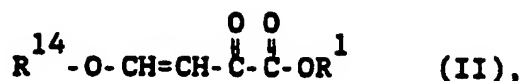
Organisch substituiertes Ammonium bedeutet primäres, sekundäres, tertiäres, quartäres, aliphatisches, aromatisches oder heteroaromatisches Ammonium, das 1 bis drei N-Atome enthalten kann. Die Stickstoffatome des Amins können hierbei auch Teil eines cyclischen Systems sein. Als Beispiele für solche Ammoniumsalze seien genannt: Mono-, Di-, Tri-, Tetra[(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)Alkyl]ammonium wie Isopropylammonium, Butylammonium, Stearylammmonium, Triethylammonium, Mono-, Di-, Tri-[(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkoxy(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkyl]ammonium oder Mono-, Di-, Tri-[(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-alkanol]-ammonium wie Methoxyethylammonium, Methoxypropylammonium, Triethanolammonium, Tripropylammonium, oder Ammoniumverbindungen mit gemischten Resten wie tert.-Butyldiethanolammonium, Triethylbenzylammonium, Hydroxyethyltrimethylammonium, Chloroethyltrimethylammonium, oder Allylammonium, Diallylammonium, Cyclohexylammonium, Methylammonium, Aminethylammonium, Ethyldiammonium, Benzhydrylammonium, Pyrrolidinium, Morpholinium, 3-Pyridylammonium, Piperidinium oder Piperazinium, oder ein von einem Aminestoff oder einem Ester abgeleitetes Ammonium wie  $[\text{NH}_3-\text{CH}_2-\text{COOCH}_3]^+$ .

Organisch substituiertes Phosphonium, organisches Sulfonium oder organisches Sulfonium enthalten aliphatische oder arylaliphatische Reste, wie sie für Ammonium angegeben wurden.

Andero Stickstoff-Kationen sind beispielsweise Hydrazonium, Hydroxylammonium, Guanidinium, Aminoguanidinium oder deren Substitutionsprodukte.

Gegenstand der Erfindung ist ferner ein Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der Formel I, dadurch

gekennzeichnet, daß man eine Verbindung der Formel II



worin  $R^{14}$  ( $C_1-C_6$ )-Alkyl  
Verbindung der Formel III

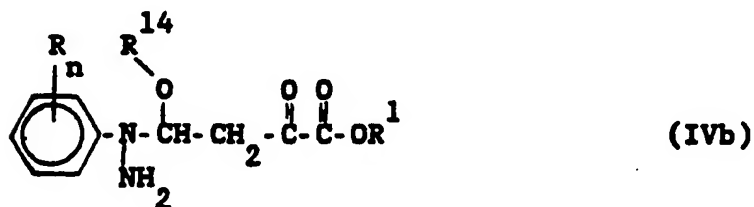
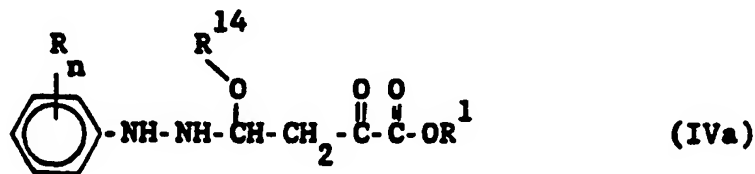
bedeutet, mit einer



umsetzt und anschließend gegebenenfalls derivatisiert.

Das Verfahren wird bei  $0^\circ$  bis  $120^\circ\text{C}$  in einem organischen  
Lösungsmittel gegebenenfalls in Gegenwart einer organischen  
Säure, wie p-Toluolsulfonsäure, Methansulfonsäure,  
durchgeführt. Als Lösungsmittel können polare Verbindungen wie  
Alkohole, z.B. Ethanol, Methanol, organische Säuren wie  
Eisessig, chlorierte Kohlenwasserstoffe wie Dichlorethan  
oder aromatische Lösungsmittel wie Toluol, Xylol eingesetzt  
werden.

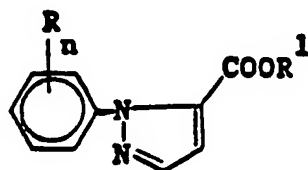
Während der Reaktion entstehen als Zwischenstufen die  
Verbindungen der Formel IVa und IVb.



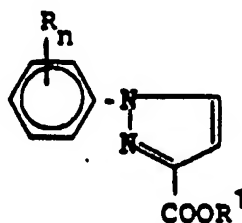
Diese Zwischenprodukte können isoliert werden  
und anschließend unter den oben beschriebenen Bedingungen

cyclisiert werden. Bei der direkten Weiterreaktion werden in der Regel Gemische der Verbindungen der Formel I d.h. die Verbindungen der Formel Ia und Ib nebeneinander erhalten.

5



(Ia)



(Ib)

10

Die Verbindungen der Formeln (Ia) bzw. (Ib) können nach üblichen Verfahren an der Gruppe -COOR¹ oder durch Halogenierung des Pyrazolrestes derivatisiert werden.

15

So lassen sich die Pyrazole der Formeln Ia oder Ib unter den üblichen Bedingungen der Aromatenhalogenierung in der 4-Position des Pyrazolrestes halogenieren, s. Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie Band 5/3 S. 503 ff, Band 5/4, S. 13 ff (1962). Zur Derivatisierung wird weiterhin der Rest -COOR¹ in bekannter Weise in andere für X genannte Reste umgewandelt, z.B. durch Verseifung, Veresterung, Umesterung, Amidierung, Salzbildung etc. wie dies z.B. in den deutschen Offenlegungsschriften DE-OS 34 44 918 und DE-OS 34 42 690 beschrieben ist, oder es erfolgt auf übliche Weise Salzbildung oder Quaternisierung am basischen Stickstoffatoms des Pyrazolrings.

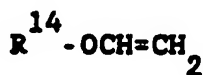
20

25

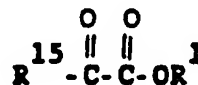
30

Die Ausgangsverbindungen der Formel II lassen sich durch Umsetzung der Verbindungen der Formel V mit Verbindungen der Formel VI in Gegenwart einer organischen Hilfsbase,

35



(V)



(VI)

erhalten (Literatur; Chem. Ber. 115, S. 2766-2782 (1982)).

<sup>15</sup>  
R<sup>15</sup> bedeutet eine Abgangsgruppe wie Cl, Br, OSO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>

5 Als Hilfsbase können organische Amine wie Triethylamin  
oder Pyridin eingesetzt werden. Das Verfahren wird zwischen  
-20° und +30C° durchgeführt. Die erhaltenen Verbindungen  
der Formel II können direkt ohne Aufarbeitung weiter  
umgesetzt werden. Die Ausgangsverbindungen der Formel III  
lassen sich nach üblichem Verfahren, v. Houben Weyl,  
10 Methoden der organischen Chemie Bd 10/2 S. 169 (1967)  
herstellen.

Gegenstand der Erfindung ist ferner die Verwendung der  
Verbindungen der Formel I als Pflanzenwuchsregulatoren.  
15 Mit den erfindungsgemäßen Verbindungen sind typische  
wachstumsregulierende Effekte erzielbar. Die Verbindungen  
greifen regulierend in den pflanzeneigenen Stoffwechsel ein  
und können damit zur gezielten Beeinflussung von  
Pflanzeninhaltsstoffen sowie zur Ernteerleichterung wie zum  
20 Auslösen von Desikkation und Wuchsstauchung eingesetzt  
werden. Des weiteren eignen sie sich zur generellen  
Steuerung und Hemmung von unerwünschtem vegetativen  
Wachstum, ohne dabei die Pflanzen abzutöten. Eine Hemmung  
des vegetativen Wachstums spielt bei vielen mono- und  
25 dikotylen Kulturen eine große Rolle, da das Lagern  
hierdurch verringert oder völlig verhindert werden kann.  
Besonders hervorzuheben ist die wachstumsregulatorische  
Wirksamkeit der Verbindungen als Wuchshemmer in Getreide,  
Mais, Soja, Tabak, Baumwolle, Ackerbohne, Raps, Reis,  
30 Sonnenblume, Rosen sowie ihre Fähigkeit, den Gehalt an  
erwünschten Inhaltsstoffen wie Kohlehydraten (z.B.  
Zuckerrohr oder Hirsekulturen) und Protein bei Nutzpflanzen  
zu erhöhen. Schließlich zeigen die Verbindungen eine sehr  
gute Verbesserung der Fruchtabszission, insbesondere bei  
35 Zitrusfrüchten.

Eine weitere Lösung der gestellten Aufgabe sind auch das Pflanzenwachstum regulierende Mittel, die sich durch einen wirksamen Gehalt mindestens einer der erfindungsgemäßen Verbindung auszeichnen. Die Aufwandmenge der Verbindungen der Formel I beträgt im allgemeinen 0,02 bis 2,5 kg Wirksubstanz pro ha, vorzugsweise 0,05 bis 1,5 kg/ha. Die Verbindungen lassen sich bei ihrem praktischen Einsatz gegebenenfalls auch vorteilhaft mit bekannten Wachstumsregulatoren oder natürlichen oder pflanzlichen Hormonen kombinieren.

Gegenstand der Erfindung ist ferner die Verwendung der Verbindungen der Formel I als Safener. So wurde gefunden, daß die phytotoxische Nebenwirkungen von Pflanzenschutzmitteln, insbesondere von Herbiziden, beim Einsatz in Nutzpflanzenkulturen vermindern oder ganz unterbinden.

Die Verbindungen der Formel I können zusammen mit anderen Herbiziden ausgebracht werden und sind dann in der Lage, schädliche Nebenwirkungen dieser Herbizide zu antagonisieren oder völlig aufzuheben, ohne die herbizide Wirksamkeit dieser Herbizide gegen Schadpflanzen zu beeinträchtigen. Hierdurch kann das Einsatzgebiet herkömmlicher Pflanzenschutzmittel ganz erheblich vergrößert werden. Solche Verbindungen, die die Eigenschaft besitzen, Kulturpflanzen gegen phytotoxische Schäden durch Herbizide zu schützen, werden Antidote oder "Safener" genannt.

Herbizide, deren phytotoxische Nebenwirkungen mittels der Verbindungen der Formel I herabgesetzt werden können, sind z.B. Carbamate, Thiocarbamate, Halogenacetanilide, substituierte Phenoxy-, Naphthoxy- und Phenoxyphenoxy-carbonsäurederivate sowie Heteroaryloxyphenoxy-carbonsäurederivate wie Chinolyloxy-,

Chinoxalyloxy-, Pyridyloxy-, Benzoxazolyloxy-, Benzthiazolyloxy-phenoxy-carbonsäureester und ferner Dimedonoximabkömmlinge. Bevorzugt hiervon sind Phenoxyphenoxy- und Heteroaryloxyphenoxycarbonsäureester. Als Ester kommen hierbei insbesondere niedere Alkyl-, Alkenyl und Alkinylester in Frage.

Beispielsweise seien, ohne daß dadurch eine Beschränkung erfolgen soll, folgende Herbizide genannt:

- A) Herbizide vom Typ der Phenoxyphenoxy- und Heteroaryloxy phenoxycarbonsäure- $(C_1-C_4)$ alkyl-,  $(C_2-C_4)$ alkenyl- und  $(C_3-C_4)$ alkinylester wie
- 2-(4-(2,4-Dichlorphenoxy)-phenoxy)-propionsäuremethylester,
  - 2-(4-(4-Brom-2-chlorphenoxy)-phenoxy)-propionsäuremethylester,
  - 2-(4-(4-Trifluormethylphenoxy)-phenoxy)-propionsäuremethylester,
  - 2-(4-(2-Chlor-4-trifluormethylphenoxy)-phenoxy)-propionsäuremethylester,
  - 2-(4-(2,4-Dichlorbenzyl)-phenoxy)-propionsäuremethylester,
  - 4-(4-(4-Trifluormethylphenoxy)-phenoxy)-pent-2-en-säureethylester,
  - 2-(4-(3,5-Dichlorpyridyl-2-oxy)-phenoxy)-propionsäureethylester,
  - 2-(4-(3,5-Dichlorpyridyl-2-oxy)-phenoxy)-propionsäurepropargylester,
  - 2-(4-(3,5-Dichlorpyridyl-2-oxy)-phenoxy)-propionsäuretrimethylsilylmethylester,
  - 2-(4-(6-Chlorbenzoxazol-2-yl-oxy)-phenoxy)-propionsäureethylester,
  - 2-(4-(6-Chlorbenzthiazol-2-yl-oxy)-phenoxy)-propionsäureethylester,
  - 2-(4-(3-Chlor-5-trifluormethyl-2-pyridyloxy)-phenoxy)-propionsäuremethylester,

2-(4-(3-Chlor-5-trifluormethyl-2-pyridyloxy)-phenoxy)-propionsäureethylester

2-(4-(5-Trifluormethyl-2-pyridyloxy)-phenoxy)-propionsäurebutylester,

2-(4-(6-Chlor-2-chinoxalyloxy)-phenoxy)-propionsäureethylester,

2-(4-(6-Fluor-2-chinoxalyloxy)-phenoxy)-propionsäureethylester,

2-(4-(6-Chlor-2-chinolyloxy)-phenoxy)-propionsäureethylester,

- B) Chloracetanilid-Herbizide wie  
 N-Methoxymethyl-2,6-diethyl-chloracetanilid,  
 N-(3'-Methoxyprop-2'-yl)-methyl-6-ethyl-chloracetanilid,  
 N-(3-Methyl-1,2,4-oxdiazol-5-yl-methyl)-chloroessigsäure-2,6-dimethylanilid,

- C) Thiocarbamate wie  
 S-Ethyl-N,N-dipropylthiocarbamat oder  
 S-Ethyl-N,N-diisobutylthiocarbamat

- D) Dimedon-Derivate wie  
 2-(N-Ethoxybutyrimido-5-(2-ethylthiopropyl)-3-hydroxy-2-cyclohexen-1-on,  
 2-(N-Ethoxybutyrimido-5-(2-phenylthiopropyl)-3-hydroxy-2-cyclohexen-1-on oder  
 2-(1-Allyloxyiminobutyl)-4-methoxycarbonyl-5,5-dimethyl-3-oxocyclohexenol.  
 2-(N-Ethoxypropionamido-5-mesityl-3-hydroxy-2-cyclohexen-1-on,  
 2-(N-Ethoxybutyrimido-3-hydroxy-5-(thian-3-yl)-2-cyclohexen-1-on.

Das Mengenverhältnis Safener : Herbizid kann innerhalb weiter Grenzen, im Bereich zwischen 1 : 10 und 10 : 1, insbesondere zwischen 2 : 1 und 1 : 10, schwanken. Die jeweils optimalen Mengen an Herbizid und Safener sind abhängig vom Typ des verwendeten Herbizids oder vom verwendeten Safener sowie von der Art des zu behandelnden

Pflanzenbestandes und lassen sich von Fall zu Fall durch entsprechende Versuche ermitteln.

Haupteinsatzgebiete für die Anwendung der Safener sind vor allem Getreidekulturen (Weizen, Roggen, Gerste, Hafer), Reis, Mais, Sorghum, aber auch Baumwolle, Zuckerrüben, Zuckerrohr und Sojabohne.

Die Safener der Formel I können je nach ihren Eigenschaften zur Vorbehandlung des Saatgutes der Kulturpflanze (Beizung der Samen) verwendet werden oder vor der Saat in die Saatsfurchen eingebracht werden oder zusammen mit dem Herbizid vor oder nach dem Auflaufen der Pflanzen angewendet werden. Vorauflaufbehandlung schließt sowohl die Behandlung der Anbaufläche vor der Aussaat als auch die Behandlung der ausgesäten, aber noch nicht bewachsenen Anbauflächen ein. Bevorzugt ist die gemeinsame Anwendung mit dem Herbizid. Hierzu können Tonmischungen oder Fertigformulierungen eingesetzt werden.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher auch ein Verfahren zum Schutz von Kulturpflanzen vor phytotoxischen Nebenwirkungen von Herbiziden, das dadurch gekennzeichnet ist, daß eine wirksame Menge einer Verbindung der Formel I vor, nach oder gleichzeitig mit dem Herbizid appliziert wird.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel I können, gegebenenfalls in Gemisch mit weiteren Wirkkomponenten oder auch zusammen mit einem Herbizid, als Spritzpulver, emulgierbare Konzentrate, versprühbare Lösungen, Stäubemittel, Boizmittel, Dispersionen, Granulate oder Mikrogranulate in den üblichen Zubereitungen angewendet werden.

Unter Spritzpulvern werden in Wasser gleichmäßig dispergierbare Präparate verstanden, die neben dem



Wirkstoff außer gegebenenfalls einem Verdünnungs- oder Inertstoff noch Netzmittel, z.B. polyoxethylierte Alkylphenole, polyoxethylierte Fettalkohole, Alkyl- oder Alkylphenylsulfonate und Dispergiermittel, z.B. ligninsulfonsaures Natrium, 2,2'-dinaphthylmethan-6,6'-disulfonsaures Natrium, dibutyl-naphthalinsulfonsaures Natrium oder auch oleoylethyltaurinsäures Natrium enthalten. Ihre Herstellung erfolgt in üblicher Weise z.B. durch Mahlen und Vermischen der Komponenten.

10

Emulgierbare Konzentrate können z.B. durch Auflösen des Wirkstoffes in einem inerten organischen Lösungsmittel, z.B. Butanol, Cyclohexanon, Dimethylformamid, Xylol oder auch höher siedenden Aromaten oder Kohlenwasserstoffen unter Zusatz von einem oder mehreren Emulgatoren hergestellt werden. Bei flüssigen Wirkstoffen kann der Lösungsmittelanteil ganz oder auch teilweise entfallen. Als Emulgatoren können beispielsweise verwendet werden:

15

Alkylarylsulfonsäure Calciumsalze wie

20

Ca-dodecylbenzolsulfonat, oder nichtionische Emulgatoren wie Fettsäurepolyglykoläster, Alkylarylpolyglykoläther, Fettalkoholpolyglykoläther,

Propylenoxid-Ethylenoxid-Kondensationsprodukte,

Alkylpolyglykoläther, Serbitanfettsäureester,

25

Polyoxethylen-serbitanfettsäureester oder Polyoxethylen-serbitester.

Stäubemittel werden durch Vornahlen des Wirkstoffes mit fein verteilten, festen Stoffen, z.B. Talkum, natürlichen Tonen wie Kaolin, Bentonit, Pyrophyllit oder Diatomenerde erhalten.

30

Granulate können entweder durch Verdünnen des Wirkstoffes auf adsorptionsfähiges, granuliertes Inertmaterial hergestellt werden oder durch Aufbringen von Wirkstoffkonzentraten mittels Bindemitteln, z.B.

35

Polyvinylalkohol, polyacrylsaurem Natrium oder auch Mineralölen auf die Oberfläche von Trägerstoffen wie Sand, Kaolinite oder von granuliertem Inertmaterial. Auch können geeignete Wirkstoffe in der für die Herstellung von  
5 Düngemittelgranulaten üblichen Weise - gewünschtenfalls in Mischung mit Düngemitteln - granuliert werden.

In Spritzpulvern beträgt die Wirkstoffkonzentration etwa 10 bis 90 Gew.-%; der Rest zu 100 Gew.-% besteht aus  
10 üblichen Formulierungsbestandteilen. Bei emulgierbaren Konzentraten kann die Wirkstoffkonzentration etwa 10 bis 80 Gew.-% betragen. Staubfähige Formulierungen enthalten meistens 5 bis 20 Gew.-% an Wirkstoff, versprühbare Lösungen etwa 1 bis 20 Gew.-%. Bei Granulaten hängt der  
15 Wirkstoffgehalt zum Teil davon ab, ob die wirksame Verbindung flüssig oder fest vorliegt und welche Granulierhilfsmittel, Füllstoffe usw. verwendet werden.

Daneben enthalten die genannten Wirkstoffformulierungen gegebenenfalls die jeweils üblichen Haft-, Netz-,  
20 Dispergier-, Emulgier-, Penetrations-, Lösungsmittel, Füll- oder Trägerstoffe.

Zur Anwendung werden die in handelsüblicher Form  
25 vorliegenden Konzentrate gegebenenfalls in üblicher Weise verdünnt, z.B. bei Spritzpulvern, emulgierbaren Konzentraten, Dispersionen und teilweise auch bei Mikrogranulaten mittels Wasser. Staubförmige und granuliert zubereitungen sowie versprühbare Lösungen  
30 werden vor der Anwendung üblicherweise nicht mehr mit weiteren inerten Stoffen verdünnt.

Die benötigten Aufwandmengen der Verbindungen der Formel I bei ihrem Einsatz als Safener können je nach Indikation und verwendetem Herbizid innerhalb weiter Grenzen schwanken und  
35 variieren im allgemeinen zwischen 0,01 und 10 kg Wirkstoff je Hektar.

Folgende Beispiele dienen zur Erläuterung der Erfindung.

A. Formulierungsbeispiele

- 5 a) Ein Stäubemittel wird erhalten, indem man 10 Gew.-Teile einer Verbindung der Formel I und 90 Gewichtsteile Talkum oder Inertstoff mischt und in einer Schlagmühle zerkleinert.
- 10 b) Ein in Wasser leicht dispergierbares, benetzbares Pulver wird erhalten, indem man 25 Gewichtsteile einer Verbindung der Formel I, 64 Gewichtsteile kaolinhaltigen Quarz als Inertstoff, 10 Gewichtsteile ligninsulfonsaures Kalium und 1 Gewichtsteil oleoylethyltaurinsäures Natrium als Netz- und Dispergiermittel mischt und in einer Stiftmühle mahlt.
- 15 c) Ein in Wasser leicht dispergierbares Dispersionskonzentrat wird erhalten, indem man 20 Gewichtsteile einer Verbindung der Formel I mit 6 Gewichtsteilen Alkylphenolpolyglykoläther ((R)Triton X 207), 3 Gewichtsteilen Isotridecylpolyglykoläther (8 AEO) und 71 Gewichtsteilen paraffinischem Mineralöl (Siedebereich z.B. ca. 255 bis über 377°C) mischt und in 25 einer Reibkugelmühle auf eine Feinheit von unter 5 Mikron vermahlt.
- d) Ein emulgierbares Konzentrat wird erhalten aus 15 Gewichtsteilen einer Verbindung der Formel I, 75 30 Gewichtsteilen Cyclohexanon als Lösungsmittel und 10 Gewichtsteilen octhylester Nonylphenol als Emulgator.
- e) Ein Wasser leicht emulgierbares Konzentrat aus einem Phenoxycarbonsäureester und einem Antidot (10 : 1) 35 wird erhalten aus

12,00 Gew.-% 2-[4-(6-Chlorbenzoxazol-2-yl-oxy)-phenoxy]-  
propionsäureethylester

1,20 Gew.-% Verbindung der Formel I

5

69,00 Gew.-% Xylol

7,80 Gew.-% dodecylbenzolsulfonsaurem Calcium

6,00 Gew.-% ethoxyliertem Nonylphenol (10 EO)

10

4,00 Gew.-% ethoxyliertem Rizinusöl (40 EO)

Die Zubereitung erfolgt wie unter Beispiel a) angegeben.

15 f) Ein in Wasser leicht emulgierbares Konzentrat aus einem  
Phenoxycarbonsäureester und einem Antidot (1 : 10) wird  
erhalten aus

4,0 Gew.-% 2-[4-(6-Chlorbenzoxazol-2-yl-oxy)-phenoxy]-  
propionsäureethylester

20

40,0 Gew.-% Verbindung der Formel I

30,0 Gew.-% Xylol

20,0 Gew.-% Cyclohexanon

4,0 Gew.-% dodecylbenzolsulfonsaurem Calcium

2,0 Gew.-% ethoxyliertem Rizinusöl (40 EO)

25

### B. Chemische Beispiele

#### Beispiele 1 und 2

30 1-Phenyl-pyrazol-5(und 3)-carbonsäureethylester

Zu 14 g Oxalsäurehalbethylesterchlorid wurde zwischen 0° und  
30°C 15 g Ethylvinylether zugetropft und 20 h bei 20 - 30°C  
nachgerührt. Das Reaktionsgemisch wurde im

35 Wasserstrahlvakuum eingeengt und in 100 ml Eisessig  
aufgenommen. Zu dieser Lösung tropfte man zwischen 10 und  
80°C 10,8 g Phenylhydrazin in 150 ml Eisessig zu und

erhitzte das Gemisch 2 h zum Rückfluß. Man gab das erhaltene Produkt in 1 l Wasser und extrahierte es zweimal mit 300 ml Essigester. Der organische Extrakt wurde einmal mit 100 ml Wasser, zweimal mit 100 ml gesättigter

5  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung und wieder mit 100 ml Wasser gewaschen und über  $\text{Mg}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Nach destillativer Trennung erhielt man

1-Phenyl-pyrazol-5-carbonsäureethylester Kp 100-102/0,5 Torr (Beispiel 1)

1-Phenyl-pyrazol-3-carbonsäureethylester Kp 125-128/0,5 Torr (Beispiel 2)

10 Ausbeute: 10,5 g

### Beispiel 3

#### 1-Phenyl-pyrazol-5-carbonsäure

15

4,4 g 1-Phenyl-pyrazol-5-carbonsäureethylester von Beispiel 1 wurden mit 10 ml 16,5 % wäßrigem NaOH und 10 ml Ethanol 6 h bei Raumtemperatur gerührt; das Ethanol wurde abdestilliert, die wäßrige Phase zweimal mit 10 ml Toluol

20 extrahiert und mit konz. HCl auf pH 3 eingestellt. Der Niederschlag wurde abgesaugt, mit wenig Wasser gewaschen und getrocknet: Man erhielt 3,1 g Produkt vom Fp. 182 - 183°C

### 25 Beispiel 4

#### 1-(2,6-Dichlorphenyl)-pyrazol-5-carbonsäureethylester

Zu 137 g Oxalsäurehalbesterchlorid tropfte man unter

30 Kühlen mit Eis/Kochsalz 145 g Ethyl-vinylether zu; Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wurde 20 h nachgerührt. Die flüchtigen Bestandteile wurden abdestilliert und der Rückstand im Wasserstrahlvakuum fraktioniert. Man erhielt 4-Ethoxy-2-oxo-but-3-en-säureethylester vom Kp<sub>13</sub> 140-143°C.

35

17,5 g des Produktes wurde in 200 ml Toluol gelöst. Bei 0°C wurden 17,5 g 2,6-Dichlorphenylhydrazin unter Rühren hinzugeführt. Man erhitzte langsam zum Sieden und

trennte am Wasserabscheider Ethanol und Wasser ab, bis der Siedepunkt bei 111°C konstant blieb. Der Rückstand wurde mit Toluol verdünnt, zweimal mit 2n Salzsäure, gesättigter Hydrogencarbonatlösung und Wasser gewaschen, getrocknet, zur Trockene eingedampft und aus Ethanol umkristallisiert.  
Ausbeute: 18,3 g  
Fp: 51-53°C

#### Beispiel 5

#### 4-Brom-1-(2,6-Dichlorphenyl)-pyrazol-5-carbonsäureethylester

14,3 g 1-(2,6-Dichlorphenyl)-pyrazol-5-carbonsäureethylester vom Beispiel 4 wurden in 100 ml Eisessig gelöst, mit 10 g Na-Acetat versetzt und bei Raumtemperatur 4,5 g Brom zugetropft. Nach 60 h wurde das Reaktionsgemisch auf 1 l Wasser gegossen. Der Niederschlag wurde abgesaugt, mit Wasser nachgewaschen und aus Ethanol umkristallisiert. Ausbeute: 8,2 g  
Fp: 62-65°C.

#### Beispiele 6 und 7

#### 1-(3-Trifluormethylphenyl)-pyrazol-5(und 3)-carbonsäure-cyclohexylester

Zu 19,5 g Oxalsäurehalb-cyclohexylesterchlorid wurden 15 g Ethylvinylether bei 0°C zugetropft, das Gemisch 20 h bei Raumtemperatur gerührt und die leichtflüchtigen Anteile abdestilliert. Man gab 200 ml Toluol und 0,5 g p-Toluol-sulfonsäure hinzu und erhitze 2 h am Wasserabscheider. Bei 100°C wurden eine Lösung von 17,6 g 3-Trifluormethylphenylhydrazin in 100 ml Toluol hinzugefügt und das Gemisch am Wasserabscheider erhitzt, bis das Destillat konstant bei 111°C überdestillierte. Das Produkt wurde mit Toluol verdünnt, zweimal mit 100 ml 2n HCl, zweimal mit 100 ml gesättigter NaHCO<sub>3</sub>-Lösung und einmal mit 100 ml Wasser gewaschen, über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und die Lösung zur

Trockene eingedampft. Nach Säulenchromatographie erhielt man

1-(3-Trifluormethylphenyl)-pyrazol-5-carbonsäurecyclohexylester, als farbloses Öl, Ausbeute 8,2 g (Beispiel 6)

5 und 1-(3-Trifluormethylphenyl)-pyrazol-3-carbonsäurecyclohexylester, als Öl, Ausbeute 8,7 g (Beispiel 7)

Die Verbindungen wurden <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch charakterisiert.

10 Beispiele 8 und 9

1-(4-Methylphenyl)-pyrazol-5(und 3)-carbonsäuremethylester

15 Zu einer Lösung von 16 g 4-Ethoxy-2-oxo-but-3-en-säuremethylester in 100 ml Eisessig wurden bei 50°C 12,5 g p-Tolylhydrazin in 150 ml Eisessig zugegeben. Man rührte 5 h bei 100°C, gab das Gemisch auf 1 l Wasser und extrahierte zweimal mit 150 ml Essigester. Die organische Phase wurde mit gesättigter NaHCO<sub>3</sub>-Lösung und anschließend

20 mit Wasser gewaschen und getrocknet. Nach Einengen im Wasserstrahlvakuum wurde das Gemisch im Hochvakuum destillativ getrennt. Man erhielt 4,1 g

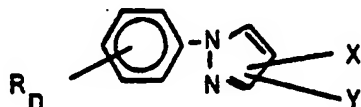
1-(4-Methylphenyl)-pyrazol-5-carbonsäuremethylester vom Kp<sub>0,01</sub> 116-120°C (Beispiel 8)


25 und 5,3 g 1-(4-Methylphenyl)-pyrazol-3-carbonsäuremethylester vom Kp<sub>0,01</sub> 138-142°C

Die Verbindungen wurden <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch charakterisiert.


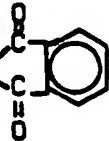


Die in der nachfolgenden Tabelle angegebenen Verbindungen der Formel I werden nach den in den vorangehenden Beispielen beschriebenen Verfahrenswegen hergestellt oder aus oben beschriebenen Verbindungen durch Derivatisierung erhalten.

Tabelle I

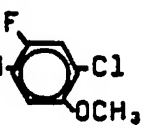
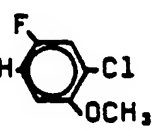

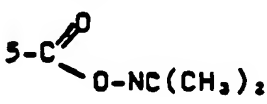
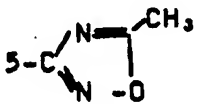
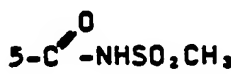


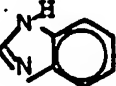

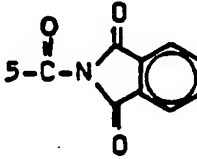
Bsp.Nr.	R <sub>n</sub>	4-Y	X	Fp(°C) (Kp/torr)
10	H	H	5-COOK	
11	H	H	5-COONa	
12	"	"	5-COO <sup>-</sup> NH <sup>+</sup> (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH) <sub>2</sub>	131-132
13	"	"	5-COO <sup>-</sup> NH <sup>+</sup> -c-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	
14	"	Br	5-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	59-61
15	H	Br	3-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	75-87
16	"	Br	5-COO <sup>-</sup> H <sub>2</sub> N <sup>+</sup> 	0el
17	H	Br	5-COO <sup>-</sup> H <sub>2</sub> N <sup>+</sup> -c-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	139-143
18	H	Cl	5-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
19	"	"	5-COOH	
20	"	"	5-COOn-C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	
21	"	H	3-COOH	142-144
22	"	"	3-COO <sup>-</sup> NH(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH) <sub>2</sub>	0el
23	"	Br	3-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
24	"	"	3COOH	
25	"	"	3COOnC <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	
26	"	Cl	3COOCH <sub>3</sub>	66-68
27	"	"	3COOH	174-175
28	"	"	3-COOK	
29	"	"	3-COOCH <sub>2</sub> CCl <sub>3</sub>	
30	4-CH <sub>3</sub>	H	5-COOH	192-196
31	4-CH <sub>3</sub>	H	3-COOH	169-172
32	"	Br	5COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
33	"	"	3-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
34	2,4-Cl <sub>2</sub>	H	5-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	56-60
35	"	"	5-COOH	212-213



Beispiel-Nr.	R <sub>n</sub>	4-Y	X	Fp(°C) (Kp/torr)	
5	36	2,4-Cl <sub>2</sub>	H	3-COOH	177-180
	37	"	"	5-COSC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0el
	38	"	"	5-CON 	0el
10	39	"	Br	5-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	45-48
	40	"	"	3-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	91-102
	41	"	"	3-COOH	184-188
	42	"	"	5-COOH	175-177
	43	"	"	5-COO <sup>-</sup> NH <sup>+</sup> (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH),	72-75
15	44	"	"	5-COOK	> 260
	45	"	H	3-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	72-77
	46	"	H	5-COOCH <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> CFHCF <sub>3</sub>	0el
	47	"	"	5-COO-n-C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	0el
	48	"	"	5-COO-c-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	0el
20	49	"	"	5-COO <sup>-</sup> Li <sup>+</sup>	>260
	50	"	"	3-COO <sup>-</sup> K <sup>+</sup>	>260
	51	"	"	5-COO <sup>-</sup> Ca <sup>2+</sup> /2	178-180
	52	"	"	5-COO <sup>-</sup> NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	140-143
	53	"	Br	5-CONH <sub>2</sub>	118-120
25	54	"	H	3-COO <sup>-</sup> NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	212-215
	55	"	Br	5-CN	106-110
	56	"	"	5CO-N 	
30	57	"	"	5-CONHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	49-50
	58	"	"	5-COOCH <sub>2</sub> SCH <sub>3</sub>	
	59	"	Cl	5-C 	
35	60	"	"	3-C 	

Beispiel-Nr.	R <sub>n</sub>	4-Y	X	Fp(°C) (Kp/torr)
61	2,4-Cl <sub>2</sub>	Cl		
5				
62	2,6-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	5-COOH	167-170
63	"	"	5-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	101-108/0,02
64	"	"	3-COO <sup>⊖</sup> NH <sup>⊕</sup> (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH) <sub>2</sub>	83-86
65	"	"	3-COO <sup>⊖</sup> H <sub>3</sub> N <sup>⊕</sup> -c-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	144-146
10				
66	"	Br		
67	"	Br	5-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -CF <sub>2</sub> CHFCF <sub>3</sub>	
68	"	Cl	5-COOH	
15				
69	"	Cl		
70	2,6-(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	H	5-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	119-123/0,01
71	"	H	3-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	135-152/0,01
20				
72	"	H	5-COOH	142-146
73	"	H	3-COOH	162-164
74	"	Br	5-COOH	117-123
75	"	"	3-COOH	136-141
76	"	"	5-CONH <sub>2</sub>	
25				
77	"	Br	3-CONHOH	
78	"	"		
79	"	Cl	5-COOH	
80	"	Cl	3-COOH	
30				
81	"	Cl	5-COOn-C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	
82	2-CH <sub>3</sub> , 6-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	5-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	120-125/0,02
82	"	"	3-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	140-144/0,02
83	"	"	5-COOH	126-128
35				
84	"	"	5-COO <sup>⊖</sup> H <sub>2</sub> N <sup>⊕</sup>	137-140


Beispiel-Nr.	R <sub>n</sub>	4-Y	X	Fp(°C) (Kp/torr)	
5	85	2-CH <sub>3</sub> , 6-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Br	5-COOH	
	86	"	Cl	5-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
	87	"	"	3-COOH	
	88	2,6-Cl <sub>2</sub>	H	5-COOH	207-208
	89	"	Br	5-COOH	187-192
10	90	"	H	5-CONH <sub>2</sub>	117-118
	91	"	H	5-CONH- 	225
	92	"	"	5-COSC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0el
15	93	"	"	5-COO(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> -CF <sub>3</sub>	57-61
	94	"	"	5-COO-n-C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	44-48
	95	"	"	5-COOCH <sub>3</sub>	113-115
	96	"	"	5-CN	94-96
	97	"	"	5-CONHCH <sub>3</sub>	220-223
20	98	2,6-Cl <sub>2</sub> , 3-NO <sub>2</sub>	"	5-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0el
	99	"	"	5-COOH	178-179
	100	2,6-Cl <sub>2</sub>	"	5-CNHNH- 	176-177
25	101	"	"	5- 	
	102	"	"	5- 	
30	103	"	"	5- 	
35	104	"	Br	5-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
	105	"	Br	5-COOCH <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> CHFCF <sub>3</sub>	
	106	"	"	5- 	

	Beispiel-Nr.	R <sub>n</sub>	4-Y	X	Fp(°C) (Kp/torr)
5	107	2,6-Cl <sub>2</sub>	Br	5-C 	
	108	"	Cl	5-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
	109	"	Cl	5-COOH	
10	110	"	Cl	5 	
	111	"	"	5-C 	
15	112	"	H	3-COOH	
	113	"	Br	3-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
	114	"	Cl	3-COOCH <sub>3</sub>	
	115	3,4-Cl <sub>2</sub>	H	5-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	95-99
	116	"	"	3-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	93-96
	117	"	"	5-COOH	217-219
	118	"	"	5-COO <sup>-</sup> NH <sup>+</sup> (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH) <sub>2</sub>	137-140
	119	"	Br	5-COONC(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	
25	120	"	Cl	5-COOCH <sub>3</sub>	
	121	"	"	3-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
	122	"	"	5-COOnC <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	
	123	3,5-Cl <sub>2</sub>	H	5-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	94-97
	124	"	"	5-COOH	229-232
30	125	"	Br	5-COOH	
	126	"	"	3-COOH	
	127	"	Cl	5-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
	128	2,3,4-Cl <sub>3</sub>	H	5-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0el
35	129	"	H	5-COOH	146
	130	"	"	3-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0el
	131	"	Br	5-COOH	
	132	"	"	5-COOC H <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> CHFCF <sub>3</sub>	...

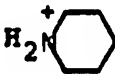
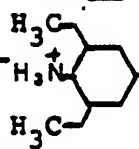
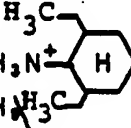
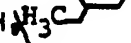
	Beispiel-Nr.	R <sub>n</sub>	4-Y	X	Fp(°C) (Kp/torr)
5	133	2,3,4-Cl <sub>3</sub>	Br	5-COOCH <sub>2</sub> CCl <sub>3</sub>	
	134	"	Cl	5-COOH	
	135	2,4,6-Cl <sub>3</sub>	H	5-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	99-101
	136	"	"	3-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	114-115
	137	"	"	5-COOH	
10	138	"	"	3-COOH	
	139	"	"	5-COOCH <sub>3</sub>	
	140	"	Br	5-COOH	
	141	"	Br	3-COOH	
	142	"	Cl	5-COOH	
15	143	"	"	3-COOH	
	144	4-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	5-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	40-43
	145	"	"	3-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	89-92
	146	"	"	3-COOH	196-199
	147	"	H	5-COOnC <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	
20	148	"	Br	5-COOH	
	149	"	Br	3-COOH	
	150	"	Cl	5-COOH	
	151	"	"	3-COOH	
	152	2-Cl	H	5-COOCH <sub>3</sub>	64-70
25	153	"	"	5-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	81
	154	"	"	5-COOH	157-161
	155	"	"	5-CONH <sub>2</sub>	
	156	"	"	5-CONHC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
	157	"	"	5-CONHNHC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
30	158	"	"	5-COSC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
	159	"	"	5-COO-nC <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	
	160	"	"	3-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
	161	"	"	3-COSC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
	162	"	"	3-COOH	
35	163	"	"	3-COOnC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	
	164	"	Br	5-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	81

Beispiel-Nr.	R <sub>n</sub>	4-Y	X	Fp(°C) (Kp/torr)
5	165	2-Cl	Br	5-COSC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
	166	"	"	5-COOH
	167	"	"	3-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
	168	"	Cl	5-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
	169	"	Cl	5-COOH
10	170	"	"	3-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
	171	"	"	3-COSC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
	172	2,4-Cl <sub>2</sub> -5-OCH <sub>3</sub>	H	5-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
	173	"	"	5-COOH
	174	"	"	3-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
15	175	"	Br	5-COSC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
	176	"	Cl	3-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
	177	"	"	5-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
	178	2,4-Cl <sub>2</sub> -5-CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	5-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
	179	"	"	5-COOCH <sub>3</sub>
20	180	"	"	5-COO-c-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>
	181	"	"	3-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
	182	"	Br	5-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
	183	"	Cl	5-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
	184	2-F-4-Cl-5-OCH <sub>3</sub>	H	5-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
25	185	"	"	5-COOH
	186	"	"	5-CN
	187	"	"	5-CONH <sub>2</sub>
	188	"	"	5-CNHNH <sub>2</sub>
	189	"	"	3-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
30	190	"	"	3-COOH
	191	"	"	5-COONH <sub>4</sub>
	192	"	"	5-COOK
	193	"	Cl	5-COOCH <sub>3</sub>
	194	"	Cl	5-COOH
35	195	"	"	3-COOCH <sub>3</sub>
	196	"	Br	5-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
	197	"	Br	5-COOCH <sub>2</sub> CCH

Beispiel-Nr.	R <sub>n</sub>	4-Y	X	Fp(°C) (Kp/torr)
	198	2-F-4-Cl-5-OCH <sub>3</sub> Br	3-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
5	199	4-CF <sub>3</sub>	H	5-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> 53-54
	200	"	"	3-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> 79-84
	201	4-CF <sub>3</sub> -2,6-(ND <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	H	5-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> 108-112
	202	"	"	3-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> 138-142
	203	2,Cl-4CF <sub>3</sub>	H	5COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> 45-47
10	204	"	"	5COOH 149-150
	205	"	"	3-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> 66-69
	206	3-CF <sub>3</sub>	H	5-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> 87-101/0,01
	207	"	"	3-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> 79-84
	208	"	"	5-COOH 136-138
15	209	"	"	3-COO <sup>-</sup> (Ca <sup>2+</sup> ) <sub>1/2</sub> 244-261
	210	"	"	3-COOK 242
	211	"	"	3-COONa 283
	212	"	"	5-COO <sup>-</sup> Ca <sup>2+</sup> <sub>1/2</sub> 128-131
20	213	"	"	3-COO-c-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> 67-68
	214	"	Br	3-COO-C-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> 86-91
	215	"	H	5-COO-c-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> 155-160/0,5
	216	"	Br	5-COO-c-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> 0el
	217	"	H	5-COO <sup>-</sup> K <sup>+</sup> 208-213
25	218	"	"	5-COO <sup>-</sup> NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> 65-71
	219	"	"	3-COO <sup>-</sup> NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> 207-212
	220	"	"	3-COO <sup>-</sup> Li <sup>+</sup> >250
	221	"	"	5-CONH-4-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -4-Cl
	222	"	"	5-C(NH <sub>2</sub> )NOCH <sub>3</sub>
30	223	"	"	5-COOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> c-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>
	224	"	"	5-CSOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
	225	"	"	3-COSC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
	226	"	Br	5-COSC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
	227	"	Br	3-COSC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
35	228	"	Cl	5-COONHCOCH <sub>3</sub>
	229	"	Cl	5-COO(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OC <sub>2</sub> H <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
	230	"	"	5-COOCH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>

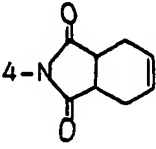

	Beispiel-Nr	R <sub>n</sub>	4-Y	X	Fp(°C) (Kp/Torr)
5	231	2,4-F <sub>2</sub>	H	5-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	102-106/0,02
	232	"	"	3-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	120-122/0,02
	233	"	"	5-COOH	196-199
	234	"	Br	5-COOH	165-168
	235	"	Br	3-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
10	236	"	Cl	5-COOH	
	237	4-F	H	5-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	96-98
	238	4-F	H	3-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	44-49
	239	"	H	5-COOH	147-148
	240	"	H	5-COSC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	62-65
15	241	"	"	5-CSSC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
	242	"	"	5-CSN(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	
	243	"	"	5-CONHNHCOC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	
	244	"	"	3-COSC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
	245	"	"	3-CCNH <sub>2</sub>	
20	246	"	Br	5-COOH	207 (Zers.)
	247	"	Br	5-CO-N 	
	248	"	Br	3-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	79-83
25	249	"	Cl	5-COOH	
	250	"	"	3-COOH	
	251	4Br	H	5-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	63-65
	252	"	"	5-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	78-81
	253	"	"	5-COOH	
30	254	"	"	5-COSC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
	255	"	"	3-COSC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
	256	"	Br	5-COOH	
	257	"	Cl	5-COOH	
	258	"	"	3-COOH	
35	259	4-Cl	H	5-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	60-65
	260	"	"	3-COOH	169-174


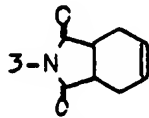



Beispiel-Nr	R <sub>n</sub>	4-Y	X	Fp(°C) (Kp/Torr)
261	4-Cl	H	5-COOH	181-182
5 262	"	"	3-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	71-74
263	"	Br	3-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	107-109
264	"	"	5-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	109-112
265	"	H	5-COO <sup>-</sup> H <sub>2</sub> N <sup>+</sup> 	152-154
10 266	"	"	5-COO <sup>-</sup> H <sub>3</sub> N <sup>+</sup> 	0el
267	"	Br	5-COOH	196-198
268	"	"	5-COO <sup>-</sup> HN <sup>+</sup> (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH) <sub>2</sub>	112-114
15 269	"	"	5-COO <sup>-</sup> H <sub>3</sub> N <sup>+</sup> 	0el
270	3-Cl	H	5COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> 	55-60
271	"	"	5-COOH	205
272	3-Cl-5-NO <sub>2</sub>	H	5-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	104-116
20 273	"	"	3-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	141-147
274	3-Cl	H	3-COOH	
275	"	"	3-COSC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
276	"	Br	5-COOCH <sub>3</sub>	
277	"	Cl	5-COOH	
25 278	"	"	3-COOH	
279	3-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	3-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	92-95
280	"	"	5-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	85-87
281	3-COO <sup>-</sup> HN <sup>+</sup> (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH) <sub>2</sub>	H	3-COO <sup>-</sup> HN <sup>+</sup> (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH) <sub>2</sub>	0el
282	3-COOH	H	5-COOH	236-238
30 283	3COOH	H	3-COOH	240-243
284	4-COOH	H	5-COOH	>260
285	"	"	3-COOH	>260
286	3-OCF <sub>2</sub> CHF <sub>2</sub>	H	5-COO-c-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> , xH <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0el
287	"	"	5-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0el
35 288	"	H	3-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	47-51
289	"	"	5-COO-c-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	0el
290	"	"	3-COO-c-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	0el

Beispiel-Nr	R <sub>n</sub>	4-Y	X	Fp(°C) (Kp/Torr)	
5	291	3-OCF <sub>2</sub> CHF <sub>2</sub>	H	5-COO-i-Borneyl	0el
	292	"	"	3-COO-i-Borneyl	88-90
	293	"	Br	5-COO-c-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	0el
	294	"	"	3-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	62-64
	295	"	"	5-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0el
10	296	"	Cl	5-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
	297	"	"	3-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
	298	3-OCF <sub>2</sub> CHFCF <sub>3</sub>	H	5-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	81
	299	"	"	5-COOH	129-131
	300	"	"	5-COSC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
15	301	"	H	5-CN	
	302	"	"	3-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	44-46
	303	"	"	3-COOH	104 (Zers.)
	304	"	H	3-COSC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
	305	"	Br	5-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
20	306	"	"	3-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
	307	3-OCF <sub>3</sub>	H	5-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	81
	308	"	H	3-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	55-58
	309	"	Cl	5-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
	310	4-OCF <sub>3</sub>	H	5-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	81
25	311	"	H	5-COOH	157-158
	312	"	"	3-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	68-71
	313	"	Cl	5-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	98-99
	314	3-NO <sub>2</sub>	H	5-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	76-82
	315	3-OCHF <sub>2</sub>	H	5-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
30	316	"	"	5-COOH	
	317	2,4-F <sub>2</sub> , 3,5-Cl <sub>2</sub>	H	5-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
	318	"	"	3-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
	319	"	"	5-COOH	
	320	"	Br	5-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
35	321	"	Cl	3-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
	322	4-O-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	5-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
	323	"	"	5-COOH	

Beisp.-Nr.	R <sub>n</sub>	4-Y	X	Fp(°C)Kp(torr)
324	4-O-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	3-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
325	4-O-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -2-Cl	H	5-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
326	4-NH <sub>2</sub>	H	3-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	84-87
327	3-NHCOCH <sub>3</sub>	H	5-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
328	3-SH	H	5-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
329	3-S-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	5-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
330	3-SO <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	5-COOCH <sub>3</sub>	
331	2,6-Cl <sub>2</sub> -4-CF <sub>3</sub>	H	5-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	69-71
332	"	H	5-CONH <sub>2</sub>	171-173
333	"	H	5-CN	67-69
334	"	H	3-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	112-115
335	4-NO <sub>2</sub>	H	3-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	159-161
336	3-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	5-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0el
337	"	H	3-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0el
338	3-OCF <sub>3</sub>	H	5-COOH	113-115
339	4-OCF <sub>3</sub>	Br	3-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	92-97
340	4-F-3-NO <sub>2</sub>	H	5-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	74-76
341	"	H	5-COOH	178 Zers.
342	2,4,6-Cl <sub>3</sub>	Br	5-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	64-65
343	2,4,6-Cl <sub>3</sub> -3-CH <sub>3</sub>	H	5-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	38-42
344	3-F-	H	5-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0el
345	3-F	H	3-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0el
346	2-CF <sub>3</sub>	H	5-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0el
347	"	H	5-COOH	130-132
348	2-Cl-5-CF <sub>3</sub>	H	5-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0el
349	"	H	3-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0el

Beisp.-Nr.	R <sub>n</sub>	4-Y	X	Fp(°C) Kp(torr)
350	3,5-(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	5-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	63-67
351	"	H	3-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	108-110
352	"	H	5-COOH	124-126
353	2,4-Cl <sub>2</sub> -6-CH <sub>3</sub>	H	5-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	63-65
354	F <sub>5</sub>	H	5-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0el
355	"	H	3-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0el
356	"	H	5-COOH	146-150
357	4-NHCH=C(CN) <sub>2</sub>	H	3-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	>220
358		H	3-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	115-117
359	3-NHCOCOOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	5-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	50-54
360	2,4-Cl <sub>2</sub> -5NO <sub>2</sub>	Br	5-CONH <sub>2</sub>	204-206
361	2,4,6-Cl <sub>3</sub> -3NO <sub>2</sub>	H	5-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	94-101
362	"	H	5-COOH	185-187
363	"	H	5-COOK	189-192
364	3-CF <sub>3</sub>	H	5-CON(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	66-68
365	"	H	5-CONHCH <sub>2</sub> CH(OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	92-94
366	"	H	5-CONH <sub>2</sub>	119-121
367	"	H	5-CONHCH <sub>3</sub>	72-77
368	"	H	5-CONHCH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )-n-C <sub>6</sub> H <sub>9</sub>	0el
369	"	H	5-CONH-c-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	134 Zers.
370	2-Cl-4-CF <sub>3</sub>	Br	5-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0el
371	"	Br	3-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	38-41
372	"	H	5-COO-  -OCH(CH <sub>3</sub> )COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0el
373	"	H	" COOH	104-106

Beips.-Nr.	R <sub>n</sub>	4-Y	X	Fp(°C) Kp(torr)
374	2-Cl-5-NO <sub>2</sub>	H	5-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	78-82
375	2-Cl	H	5-CO (Benzimidazol-1-yl)	117-121
376	"	H	5-CON 	125-126
377	5-NO <sub>2</sub> -2-SC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	5-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0el
378	5-Cl-2-NO <sub>2</sub>	H	5-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	90-94
379	3-Cl-4-NO <sub>2</sub>	H	5-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	109-113
380	2,4-(SC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> -5-NO <sub>2</sub>	H	5-COOCH <sub>3</sub>	145-148
381	4-O-CH <sub>3</sub>	H	5-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0el
382	"	H	3-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0el
383	"	H	5-COOH	170-172
384	"	H	3-COOH	185-187
385	2,3,5,6-F <sub>4</sub>	H	5-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	57-60
386	"	H	5-COOH	128-130
387	"	H	5-CON(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	80-83
388	"	H	5-COO-n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	0el
389		H	5-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	96-101
390	3-NO <sub>2</sub> -4-OC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	5-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	52-54
391	"	H	5-COOH	178-181
392	4-NH-SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	3-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	150-155
393	3-Cl-4-F	H	5-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	84-87
394	"	H	3-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	122-125
395	"	H	5-COOH	>225
396	4-F-3-CF <sub>3</sub>	"	3-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	24-29
397	4-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -3-CF <sub>3</sub>	H	5-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0el
398	"	H	3-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0el

Beisp.-Nr.	R <sub>n</sub>	4-Y	X	Fp(°C) Kp(torr)
399	3-Cl-2,6-(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )	H	5-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0el
400	"	H	3-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0el
401	"	H	5-COOH	145-147
402	"	Br	5-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0el
403	2,4-Br <sub>2</sub>	H	5-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0el
404	"	H	3-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	103-105
405	"	H	5-COOH	217-219
406	"	Br	5-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0el
407	2,4-Cl <sub>2</sub>	H	3-CONHSO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	155-159
408	"	H	3-COOCH <sub>3</sub>	105-107
409	"	H	3-COOCH <sub>2</sub> C≡CH	101-103
410	"	H	5-COOCH <sub>2</sub> C≡CH	0el
411	"	H	5-COOCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0el
412	"	H	5-COOCH <sub>2</sub> CCl <sub>3</sub>	0el
413	"	H	5-COONC(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	87-89
414	"	H	5-COOCH(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0el
415	"	H	5-CN	70-71
416	"	H	5-COOCH <sub>2</sub> Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0el
417	"	H	3-COOCH <sub>2</sub> Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	51-54
418	"	H	5-CON 	0el

## Biologische Beispiele

### A. Wachstumsregulierung

#### 5    1. Wuchshemmung an Getreide

10    In Schalenversuchen im Gewächshaus wurden junge Getreidepflanzen (Weizen, Gerste, Roggen) im 3-Blattstadium mit erfindungsgemässen Verbindungen in verschiedenen Wirkstoffkonzentrationen (kg/ha) tropfnass gespritzt.

15    Nachdem die unbehandelten Kontrollpflanzen eine Wuchshöhe von etwa 55 cm erreicht hatten, wurde bei allen Pflanzen der Zuwachs gemessen und die Wuchshemmung in % des Zuwachses der Kontrollpflanzen berechnet. Es wurde außerdem die phytotoxische Wirkung der Verbindungen beobachtet, wobei 100% den Stillstand des Wachstums und 0% ein Wachstum entsprechend den unbehandelten Kontrollpflanzen bedeuten. Es zeigte sich,  
20    daß die Verbindungen sehr gute wachstumsregulierende Eigenschaften besitzen.  
Die Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellt.

25

30

35

Tabelle

	Verbindungen nach Bsp.Nr.	Anwendungs- konz. kg/ha	Wuchshemmung (%)			Phytotox. Wirkung
			Weizen	Gerste	Roggen	
5	17	2.5	15	22	19	keine
		1.25	11	16	14	Schäden
	34	"	14	21	17	keine
		"	10	14	11	Schäden
10	42	"	25	38	22	keine
		"	22	23	17	Schäden
	43	"	24	38	23	keine
		"	21	22	16	Schäden
	44	"	24	37	23	keine
		"	20	23	17	Schäden
15	52	"	22	31	21	keine
		"	18	26	17	Schäden
	53	"	16	21	19	keine
		"	10	15	13	Schäden
	55	"	14	20	21	keine
		"	9	13	14	Schäden
20	62	"	18	21	14	keine
		"	14	15	12	Schäden
	72	"	14	17	14	keine
		"	12	15	9	Schäden
	83	"	19	22	19	keine
		"	12	14	13	Schäden
25	88	"	23	36	29	keine
		"	18	28	20	Schäden
	89	"	26	39	24	keine
		"	21	24	19	Schäden
	90	"	14	21	18	keine
		"	10	16	13	Schäden
30	92	"	17	22	19	keine
		"	11	17	14	Schäden



	Verbindungen nach Bsp.Nr.	Anwendungs- konz. kg/ha	Wuchshemmung (%)			Phytotox. Wirkung
			Weizen	Gerste	Roggen	
5	115	2.5	16	21	19	keine
		1.25	11	17	14	Schäden
	116	"	17	22	19	keine
		"	12	17	13	Schäden
10	117	"	19	24	21	keine
		"	14	19	16	Schäden
	128	"	16	21	17	keine
		"	11	16	13	Schäden
	129	"	22	31	22	keine
		"	18	25	19	Schäden
15	135	"	15	19	18	keine
		"	11	16	14	Schäden
	140	"	20	24	22	keine
		"	14	19	17	Schäden
	153	"	20	23	21	keine
		"	13	19	16	Schäden
20	154	"	22	27	24	keine
		"	15	23	19	Schäden
	178	"	14	19	19	keine
		"	12	14	15	Schäden
	185	"	13	18	15	keine
		"	9	13	9	Schäden
25	204	"	16	19	17	keine
		"	11	16	15	Schäden
	206	"	15	20	18	keine
		"	13	13	14	Schäden
	208	"	20	35	22	keine
		"	14	24	17	Schäden
30	217	"	17	27	22	keine
		"	14	22	17	Schäden
	218	"	18	27	19	keine
		"	15	23	16	Schäden
	246	"	25	38	27	keine
		"	21	29	24	Schäden
35	267	"	21	30	22	keine
		"	17	23	17	Schäden
	269	"	24	37	27	keine
		"	21	28	23	Schäden

	Verbindungen nach Bsp.Nr.	Anwendungs- konz. kg/ha	Wuchshemmung (%)			Phytotox. Wirkung
			Weizen	Gerste	Roggen	
5	295	2.5	19	29	22	keine
		1.25	16	24	17	Schäden
	356	"	19	28	21	keine
		"	15	22	16	Schäden
	366	"	17	21	17	keine
10		"	11	16	13	Schäden
	405	"	24	37	23	keine
		"	21	28	18	Schäden
	413	"	19	26	18	keine
		"	13	19	13	Schäden

15

## 2. Wuchshemmung in Wasserreis

Reispflanzen wurden in Töpfen im Gewächshaus bis zum 3-Blattstadium angezogen, und dann mit den erfindungsgemässen Verbindungen behandelt. Die Substanzen wurden sowohl durch Spritzung appliziert als auch in das Wasser gegeben.

3 Wochen nach Behandlung wurde bei allen Pflanzen der Zuwachs gemessen und die Wuchshemmung in % des Zuwachses der Kontrollpflanzen berechnet. Es wurde außerdem auf eine mögliche phytotoxische Wirkung der Verbindungen geachtet.

Die Wuchshemmung wurde als prozentualer Wert ermittelt, wobei 100% den Stillstand des Wachstums und 0% ein Wachstum entsprechend dem der unbehandelten Kontrollpflanzen bedeuten.

Die Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengefaßt.

Tabelle

Verbindungen nach Bsp. Nr.	Anwendungs- konz. kg/ha	Wuchshemmung (%)	Phytotox. Wirkung
42	2.5	26	keine Schäden
	1.25	24	
	0.62	20	
43	"	27	keine Schäden
	"	24	
	"	19	
62	"	19	keine Schäden
	"	15	
	"	8	
83	"	21	keine Schäden
	"	16	
	"	13	
88	"	19	keine Schäden
	"	16	
	"	12	
178	"	22	keine Schäden
	"	17	
	"	15	
206	"	25	keine Schäden
	"	19	
	"	17	
208	"	32	keine Schäden
	"	27	
	"	21	
218	"	26	keine Schäden
	"	20	
	"	17	
219	"	27	keine Schäden
	"	21	
	"	17	
246	"	29	keine Schäden
	"	25	
	"	21	

3. Wuchshemmung an Sojabohnen

5 Ca. 10 cm große Sojabohnen wurden mit den Wirkstoff-  
zubereitungen tropfnaß bespritzt. Nach 3 Wochen wurde  
bonitiert.

10 Die Wuchshemmung wurde als prozentualer Wert ermittelt,  
wobei 100 % den Stillstand des Wachstums und 0 % ein  
Wachstum entsprechend dem der unbehandelten Kontroll-  
pflanzen bedeutet.

Tabelle

15	Verbindungen nach Bsp.Nr.	Anwendungs- konz. kg/ha	Wuchshemmung (%)	Phytotox. Wirkung
	35	2.5	22	keine Schäden
	88	2.5	25	"
	89	2.5	27	"
20	42	2.5	26	"
	43	2.5	24	"
	44	2.5	26	"

25

30

B. Safener - WirkungBeispiel 1

5        Getreide, vorzugsweise Weizen, wurde im Gewächshaus in  
Plastiktöpfen von 9 cm Durchmesser bis zum 3-4 Blatt-  
10        stadium herangezogen und dann gleichzeitig mit den er-  
findungsgemäßen Verbindungen und den getesteten Herbi-  
ziden im Nachlaufverfahren behandelt. Herbizide und die  
15        Verbindungen der Formel I wurden dabei in Form wässriger  
Suspensionen bzw. Emulsionen mit einer Wasseraufwand-  
menge von umgerechnet 800 l/ha ausgebracht. 3-4 Wochen  
nach der Behandlung wurden die Pflanzen visuell auf  
jede Art von Schädigung durch die ausgebrachten Her-  
bizide bonitiert, wobei insbesondere das Ausmaß der  
anhaltenden Wachstumshemmung berücksichtigt wurde.

20        Die Ergebnisse aus Tabelle V veranschaulichen, daß die  
erfindungsgemäßen Verbindungen starke Herbizidschäden  
an den Kulturpflanzen effektiv reduzieren können.

25        Selbst bei starken Überdosierungen des Herbizids wer-  
den bei den Kulturpflanzen auftretende schwere  
Schädigungen deutlich reduziert, geringere Schäden  
völlig aufgehoben. Mischungen aus Herbiziden und er-  
findungsgemäßen Verbindungen eignen sich deshalb in  
ausgezeichneter Weise zur selektiven Unkrautbe-  
kämpfung in Getreidekulturen.

30        Beispiel 2

35        Getreide und die beiden Schadgräser *Avena fatua* und  
*Alopecurus myosuroides* wurden in Plastiktöpfen von 9  
bzw. 13 cm Durchmesser in lehmigen Sandboden ausgesät,

unter optimalen Wuchsbedingungen im Gewächshaus bis zum 3-4 Blattstadium bzw. zur beginnenden Bestockung angezogen und mit Mischungen aus den erfindungsgemäßen Verbindungen und den Herbiziden behandelt. Die Präparate wurden dabei  
5 in Form wässriger Suspensionen oder Emulsionen mit einer Wasseraufwandmenge von umgerechnet 300 - 600 l/ha ausgebracht.

3-4 Wochen nach der Applikation wurden die Versuchspflanzen auf Wachstumsveränderungen und Schädigung im Vergleich zu unbehandelten und mit den Herbiziden alleine behandelten Kontrollen visuell bonitiert.  
10

Die Ergebnisse aus der Tabelle V zeigen, daß die erfindungsgemäßen Verbindungen sehr gute Safenereigenschaften bei Getreidepflanzen aufweisen und somit Herbizidschäden wirkungsvoll verhindern können, ohne die eigentliche herbizide Wirkung gegen Schadgräser zu beeinträchtigen.  
15

Mischungen aus Herbiziden und erfindungsgemäßen Verbindungen können somit zur selektiven Unkrautbekämpfung eingesetzt werden.  
20

25

30

Safenerwirkung der erfindungsgemäßen Verbindungen.  
Schädigung der Kulturpflanzen in %.

Tabelle

Beispiel-Nr.	herbizide Wirkung	
	TA	HV
H <sub>1</sub>	85	80
H <sub>1</sub> + 16	40	-
H <sub>1</sub> + 17	45	-
H <sub>1</sub> + 26	40	-
H <sub>1</sub> + 27	40	-
H <sub>1</sub> + 30	50	-
H <sub>1</sub> + 34	40	-
H <sub>1</sub> + 45	20	35
H <sub>1</sub> + 46	30	40
H <sub>1</sub> + 47	30	-
H <sub>1</sub> + 48	30	-
H <sub>1</sub> + 49	-	50
H <sub>1</sub> + 50	30	-
H <sub>1</sub> + 51	-	50
H <sub>1</sub> + 54	-	50
H <sub>1</sub> + 65	30	-
H <sub>1</sub> + 84	40	55
H <sub>1</sub> + 96	30	-
H <sub>1</sub> + 98	50	-
H <sub>1</sub> + 99	-	40
H <sub>1</sub> + 128	-	50
H <sub>1</sub> + 136	20	-
H <sub>1</sub> + 153	30	65
H <sub>1</sub> + 154	40	-
H <sub>1</sub> + 164	40	-
H <sub>1</sub> + 178	50	-
H <sub>1</sub> + 201	30	-
H <sub>1</sub> + 204	40	35



Beispiel-Nr.	herbizide Wirkung	
	TA	HV
H <sub>1</sub> + 205	50	30
H <sub>1</sub> + 209	50	-
H <sub>1</sub> + 210	35	-
H <sub>1</sub> + 211	40	55
H <sub>1</sub> + 218	-	40
H <sub>1</sub> + 219	35	-
H <sub>1</sub> + 220	50	-
H <sub>1</sub> + 237	40	-
H <sub>1</sub> + 238	30	-
H <sub>1</sub> + 239	50	-
H <sub>1</sub> + 240	50	-
H <sub>1</sub> + 246	40	30
H <sub>1</sub> + 251	30	-
H <sub>1</sub> + 252	30	40
H <sub>1</sub> + 259	30	-
H <sub>1</sub> + 260	40	50
H <sub>1</sub> + 261	50	40
H <sub>1</sub> + 262	40	45
H <sub>1</sub> + 265	-	50
H <sub>1</sub> + 269	-	50
H <sub>1</sub> + 270	60	50
H <sub>1</sub> + 271	20	45
H <sub>1</sub> + 279	50	-
H <sub>1</sub> + 280	50	-
H <sub>1</sub> + 286	10	40
H <sub>1</sub> + 288	30	40
H <sub>1</sub> + 289	40	-
H <sub>1</sub> + 293	50	-
H <sub>1</sub> + 294	40	-
H <sub>1</sub> + 295	50	-
H <sub>1</sub> + 298	-	50
H <sub>1</sub> + 311	40	40
H <sub>1</sub> + 312	40	50
H <sub>1</sub> + 314	40	-

Beispiel-Nr.	herbizide Wirkung	
	TA	HV
H <sub>1</sub> + 331	40	-
H <sub>1</sub> + 334	20	50
H <sub>1</sub> + 340	40	-
H <sub>1</sub> + 342	40	-
H <sub>1</sub> + 343	40	-
H <sub>1</sub> + 344	40	-
H <sub>1</sub> + 346	40	-
H <sub>1</sub> + 347	40	-
H <sub>1</sub> + 348	30	-
H <sub>1</sub> + 349	20	50
H <sub>1</sub> + 350	40	50
H <sub>1</sub> + 352	-	50
H <sub>1</sub> + 353	40	-
H <sub>1</sub> + 371	40	35
H <sub>1</sub> + 373	45	60
H <sub>1</sub> + 375	35	-
H <sub>1</sub> + 389	20	50
H <sub>1</sub> + 391	40	-
H <sub>1</sub> + 394	40	-
H <sub>1</sub> + 395	40	-
H <sub>1</sub> + 407	40	35
H <sub>1</sub> + 408	35	35
H <sub>1</sub> + 409	40	40
H <sub>1</sub> + 410	60	50
H <sub>1</sub> + 415	40	-
H <sub>1</sub> + 416	30	60
H <sub>1</sub> + 417	40	40

Erklärungen und Abkürzungen

## Dosierungen der Mischungspartner:

5	H <sub>1</sub>	: 2,0 kg a.i. / ha (TA)
		0,3 kg a.i. / ha (HV)
	Safener	: 2,5 kg a.i. / ha

H<sub>1</sub> = Fenoxaprop - ethyl

TA = Triticum aestivum

10 HV = Hordeum vulgare

15

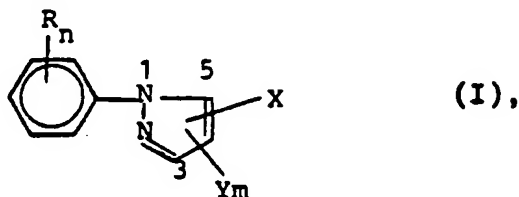
20

Patentansprüche

HOE 86/F 247

## 1. Verbindungen der Formel I, deren Salze und Quaternisierungsprodukte,

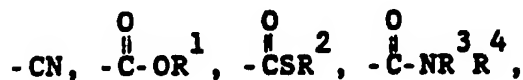
5



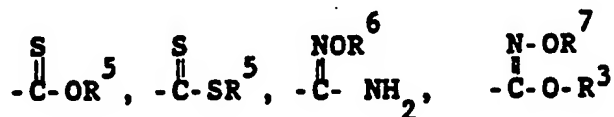
worin

R unabhängig voneinander Halogen, Hydroxy, Cyano, Nitro,  
 10 (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)Alkyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)Halogenalkyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)Alkoxy-  
 (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)Alkoxy, (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)Alkoxy-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkoxy,  
 (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)Halogenalkoxy, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)Alkylthio,  
 (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)Halogenalkylthio, Carboxy, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)Alkoxycarbonyl,  
 (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)Alkylsulfinyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)Halogenalkylsulfinyl,  
 15 (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)Alkylsulfonyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)Halogenalkylsulfonyl,  
 (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)Alkylsulfonyloxy, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)Halogenalkylsulfonyloxy,  
 Phenyl, Halogenphenyl, Phenoxy oder Halogenphenoxy,

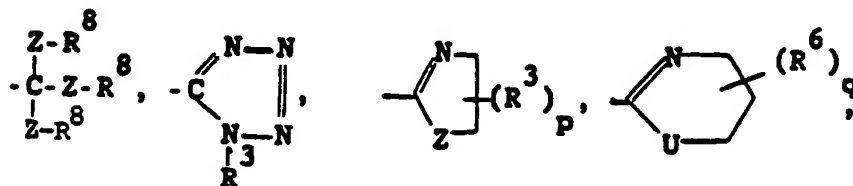
20 X = in Position 3 oder 5 des Pyrazolringes orientiert ist  
 und einen Rest der Formeln



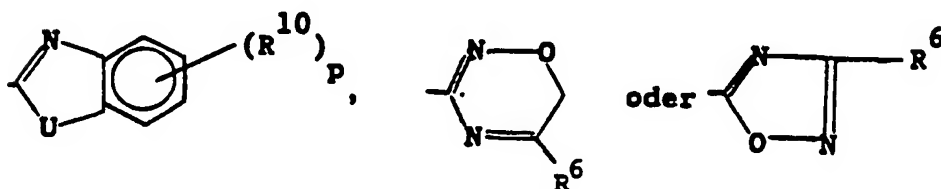
25



30



35



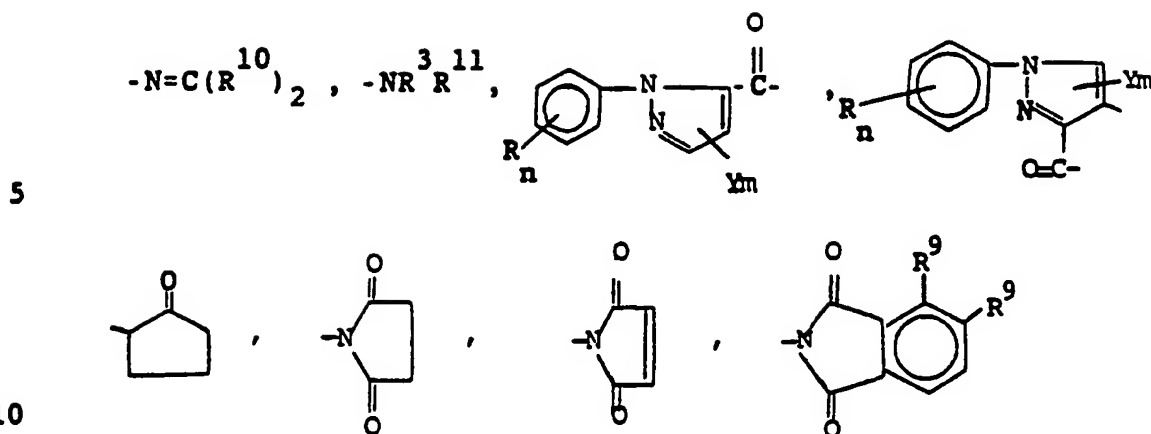
Y = Halogen

Z = O oder S

U = O, S oder N-R<sup>6</sup>.

- 5 R<sup>1</sup> Wasserstoff, (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)Alkyl,  
 (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)Alkyl, das ein- oder mehrfach durch Halogen  
 und/oder ein- bis zweifach durch Hydroxy,  
 (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)Alkoxy,  
 (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)Alkoxy(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkoxy, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkylthio,  
 10 (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)Alkylsulfinyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)Alkylsulfonyl, Mono- ode  
 Di-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl)amino, Cyano, Aminocarbonyl,  
 (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)Alkylcarbonyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy)carbonyl,  
 Cyclo(C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>)-alkyl, Tri(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyl-silyl, Benzyloxy,  
 Benzyloxyethoxy, Phenyl, Phenyl, das durch Halogen oder  
 15 (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)Alkyl substituiert ist, durch Phenoxy,  
 Phenylthio, die durch Halogen oder (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkyl  
 substituiert sein können, durch Oxiranyl,  
 Tetrahydrofuryl, Triazolyl, Pyridinyl, Imidazolyl,  
 durch Carboxy, Carboxylat mit einem für die  
 20 Landwirtschaft einsetzbaren Kation oder durch den Rest  
 -O-N=C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> substituiert ist,  
 (C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>)Alkenyl, (C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>)-Halogenalkenyl,  
 unsubstituiertes oder durch Halogen oder (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)Alkyl  
 substituiertes Cyclo(C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>)alkyl, unsubstituiertes oder  
 25 durch Halogen oder (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)Alkyl substituiertes  
 Cyclo(C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>)alkenyl, (C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>)Alkinyl,  
 1,2-Epoxy-prop-3-yl, Phenyl oder Phenyl, das ein oder  
 zweifach durch Halogen, Nitro, Cyano, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)Alkyl,  
 (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy)carbonyl oder (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)Alkoxy substituiert  
 30 ist, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl)carbonyl, Phenylcarbonyl, wobei der  
 Phenylring durch Halogen, Nitro, Cyano oder  
 (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)Alkyl substituiert sein kann,

einen Rest der Formeln



oder ein für die Landwirtschaft einsetzbares Kation,

15  $R^2$  ( $C_1-C_{12}$ )Alkyl oder ( $C_1-C_{12}$ )Alkyl, das bis zu zweifach durch ( $C_1-C_4$ )Alkoxyethoxy, Cyclo( $C_3-C_6$ )alkyl, Benzyloxy, Phenyl, Phenoxy, ( $C_1-C_4$ )Alkylthio, ( $C_1-C_4$ -Alkoxy)-carbonyl, Carboxy oder Carboxylat mit einem für die Landwirtschaft einsetzbares Kation, substituiert ist,

20  $R^3$  jeweils unabhängig voneinander ( $C_1-C_6$ )-Alkyl, Phenyl oder ( $C_3-C_6$ )-Alkenyl,

25  $R^4$  Wasserstoff, ( $C_1-C_{12}$ )Alkyl oder ( $C_1-C_{12}$ )Alkyl, das bis zu zweifach durch ( $C_1-C_6$ )Alkoxy, ( $C_1-C_4$ )Alkoxy-ethoxy, Hydroxy, Hydroxyimino, ( $C_1-C_4$ )-Alkoxyimino, Halogen, Cyclo( $C_3-C_6$ )alkyl, Benzyloxy, Cyano, Aminocarbonyl, Carboxy, ( $C_1-C_4$ -Alkoxy)-carbonyl, Formyl, Phenyl oder Phenoxy substituiert ist, Phenyl oder Phenyl, das bis zu zweifach durch Halogen, Nitro, Cyano, ( $C_1-C_4$ )Alkyl oder ( $C_1-C_4$ )Alkoxy substituiert ist; ( $C_3-C_6$ )-Alkenyl, ( $C_3-C_6$ )Cycloalkyl, einen Rest der Formeln

35  $-NR^3R^{12}$ ,  $-OR^6$ ,  $-NH-CONH_2$ ,  $-NH-CS-NH_2$  oder  $-SO_2R^{13}$  oder

$R^3$  und  $R^4$  gemeinsam mit dem Stickstoffatom an das sie gebunden sind, einen gesättigten oder ungesättigten gegebenenfalls benzokonensierten drei- bis siebengliedrigen Ring, der bis zu drei Heteroatome aus der Gruppe O, N oder S enthält und der unsubstituiert oder durch  $(C_1-C_4)$ Alkyl oder Halogen substituiert ist und eine Carbonylgruppe enthalten kann,

$R^5$  H,  $(C_1-C_6)$ Alkyl oder Phenyl, oder im Falle  $X = -CS-OR^5$  ein für die Landwirtschaft einsetzbares Kation,

$R^6$  jeweils unabhängig voneinander H,  $(C_1-C_4)$ Alkyl oder Benzyl,

$R^7$  jeweils unabhängig voneinander H,  $(C_1-C_{12})$ Alkyl, das unsubstituiert oder durch Phenyl, das unsubstituiert oder durch Halogen, Nitro, Cyano,  $(C_1-C_4)$ Alkyl oder  $(C_1-C_4)$ Alkoxy substituiert ist, durch Hydroxy, Cyano,  $(C_1-C_4)$ -Alkoxy-carbonyl,  $(C_1-C_4)$ -Alkylthio,  $(C_1-C_4)$ -Alkoxy, Cyclo $(C_5-C_7)$ alkyl oder Benzyloxy substituiert ist,  
 $(C_3-C_6)$ Alkenyl, Halogen $(C_3-C_6)$ Alkenyl,  
 $(C_3-C_6)$ Alkinyl, Cyclo $(C_5-C_8)$ alkyl,  
 Cyclo $(C_5-C_6)$ alkenyl,  $(C_1-C_6)$ -Alkyl-carbonyl,  
 Halogen $(C_1-C_6)$ -alkyl-carbonyl,  
 $[(C_1-C_6)$ -Alkyl-amino]carbonyl, Benzoyl, Halogenbenzoyl oder Methylbenzoyl

$R^8$  jeweils unabhängig voneinander  $(C_1-C_6)$ Alkyl, das unsubstituiertes oder durch Phenyl, Cyclo $(C_5-C_7)$ alkyl,  $(C_1-C_4)$ Alkoxy,  $(C_1-C_4)$ Alkylthio oder Halogen substituiert ist, oder zwei Reste  $R^8$  gemeinsam mit Z und dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, einen

unsubstituierten oder durch  $(C_1-C_4)$ Alkyl, Hydroxy-  
 $(C_1-C_4)$ alkyl, Halogen $(C_1-C_4)$ alkyl oder Phenyl  
 substituierten 5- oder 6-gliedrigen gesättigten  
 heterocyclischen Ring;

5

$R^9$  jeweils unabhängig voneinander H, Halogen,  $(C_1-C_4)$ -  
 Alkyl, Nitro oder Cyano,

$R^{10}$  unabhängig voneinander H,  $(C_1-C_6)$ Alkyl, das  
 10 unsubstituiert oder durch  $(C_1-C_6)$ Alkoxy, Triazolyl  
 oder Imidazolyl substituiert ist, Cyclo $(C_3-C_6)$ alkyl,  
 $(C_3-C_6)$ Alkenyl, Phenyl oder Benzyl, oder im Falle  $R^1 = -N=C(R^{10})_2$  beide Reste  
 $R^{10}$  gemeinsam mit dem Kohlenstoffatom, an das sie  
 gebunden sind, ein unsubstituiertes oder durch Methyl  
 15 oder Halogen substituiertes Cyclo- $(C_5-C_7)$ alkyl,

$R^{11}$   $(C_1-C_4)$ Alkyl, Phenyl,  $(C_1-C_6)$ -Alkyl)carbonyl, Benzyl,  
 Benzoyl, Halogenbenzyl, Halogenbenzoyl oder  
 Methylbenzoyl,

20

$R^{12}$  H,  $(C_1-C_4)$ Alkyl, Formyl,  $(C_1-C_6)$ -Alkyl)carbonyl,  
 Benzoyl, Halogenbenzoyl, Methylbenzoyl oder  
 Trihalogenacetyl,

25  $R^{13}$   $(C_1-C_4)$ Alkyl, Phenyl oder Methylphenyl,

m 0 oder 1

n eine ganze Zahl von 0 bis 5

30

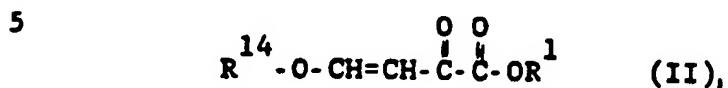
p eine ganze Zahl von 0 bis 4 und

q eine ganze Zahl von 0 bis 6

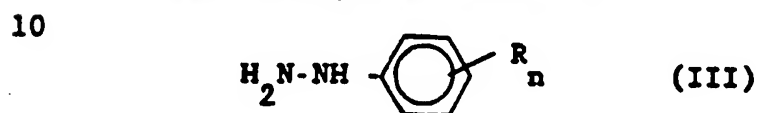
35 bedeuten.



2. Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der Formel I von Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Verbindung der Formel II



worin  $R^{14}$  ( $C_1 - C_6$ ) Alkyl bedeutet, mit einer Verbindung der Formel III



umsetzt und anschließend gegebenenfalls derivatisiert.

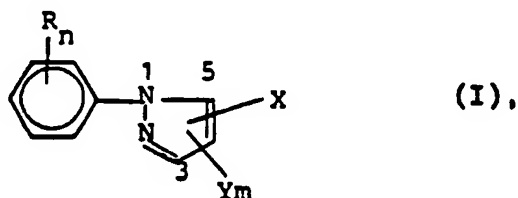
- 15 3. Pflanzenbehandlungsmittel, gekennzeichnet durch einen wirksamen Gehalt einer Verbindung der Formel I von Anspruch 1.
- 20 4. Pflanzenwachstumsregulierende Mittel, gekennzeichnet durch einen wirksamen Gehalt einer Verbindung der Formel I von Anspruch 1.
- 25 5. Mittel zum Schutz von Kulturpflanzen vor phytotoxischen Nebenwirkungen von Herbiziden, gekennzeichnet durch einen wirksamen Gehalt einer Verbindung der Formel I von Anspruch 1.
- 30 6. Verwendung der Verbindungen der Formel I zur Wachstumsregulierung von Pflanzen.
7. Verwendung der Verbindungen der Formel I zum Schutz von Kulturpflanzen vor phytotoxischen Nebenwirkungen von Herbiziden.
- 35 8. Verfahren zur Regulierung des Pflanzenwachstums, dadurch gekennzeichnet, daß man auf die Pflanzen oder die Anbaufläche eine wirksame Menge einer Verbindung der Formel I appliziert.

9. Verfahren zum Schutz von Kulturpflanzen vor phytotoxischen Nebenwirkungen von Herbiziden, dadurch gekennzeichnet, daß man auf die Kulturpflanzen oder die Anbaufläche eine wirksame Menge einer Verbindung der Formel I vor, nach oder gleichzeitig mit dem Herbizid appliziert.
10. Verfahren gemäß Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Herbizid ein Phenoxy-phenoxy- oder Heteroaryloxyphenoxy-carbonsäureester ist.

Patentansprüche Österreich und Spanien:

1. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel I

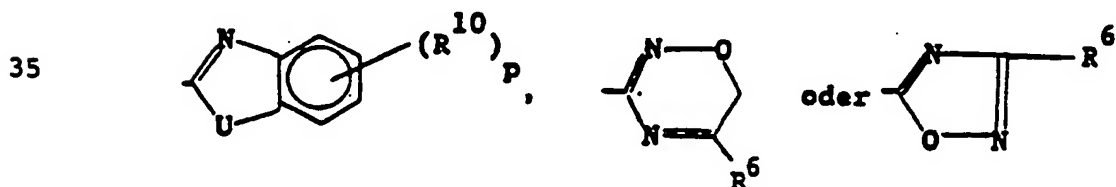
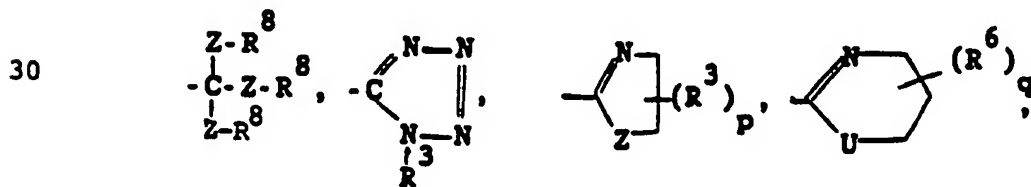
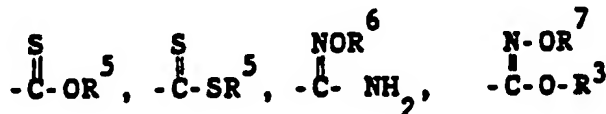
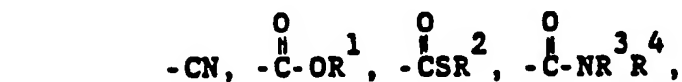
5



worin

- 10 R unabhängig voneinander Halogen, Hydroxy, Cyano, Nitro, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)Alkyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)Halogenalkyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)Alkoxy- (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)Alkoxy, (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)Alkoxy-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkoxy, (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)Halogenalkoxy, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)Alkylthio, (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)Halogenalkylthio, Carboxy, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)Alkoxycarbonyl, 15 (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)Alkylsulfinyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)Halogenalkylsulfinyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)Alkylsulfonyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)Halogenalkylsulfonyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)Alkylsulfonyloxy, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)Halogenalkylsulfonyloxy, Phenyl, Halogenphenyl, Phenoxy oder Halogenphenoxy,

- 20 X = in Position 3 oder 5 des Pyrazolringes orientiert ist und einen Rest der Formeln



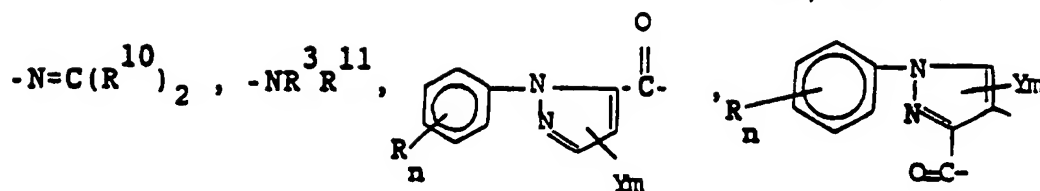
Y = Halogen

Z = O oder S

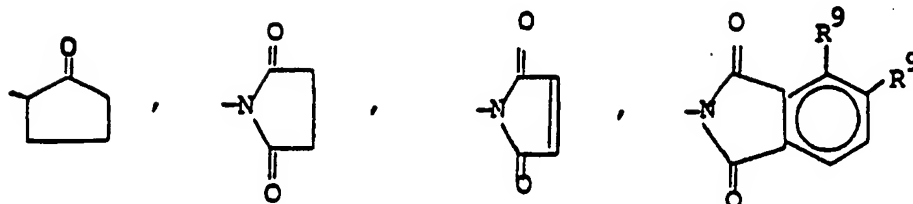
U = O, S oder N-R<sup>6</sup>.

- 5 R<sup>1</sup> Wasserstoff, (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)Alkyl,  
(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)Alkyl, das ein- oder mehrfach durch Halogen  
und/oder ein- bis zweifach durch Hydroxy,  
(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)Alkoxy,  
(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)Alkoxy(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkoxy, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkylthio,  
10 (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)Alkylsulfinyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)Alkylsulfonyl, Mono- ode  
Di-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl)amino, Cyano, Aminocarbonyl,  
(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)Alkylcarbonyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy)carbonyl,  
Cyclo(C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>)-alkyl, Tri(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyl-silyl, Benzyloxy,  
Benzyloxyethoxy, Phenyl, Phenyl, das durch Halogen oder  
15 (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)Alkyl substituiert ist, durch Phenoxy,  
Phenylthio, die durch Halogen oder (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkyl  
substituiert sein können, durch Oxiranyl,  
Tetrahydrofuryl, Triazolyl, Pyridinyl, Imidazolyl,  
durch Carboxy, Carboxylat mit einem für die  
20 Landwirtschaft einsetzbaren Kation oder durch den Rest  
-O-N=C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> substituiert ist,  
(C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>)Alkenyl, (C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>)-Halogenalkenyl,  
unsubstituiertes oder durch Halogen oder (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)Alkyl  
substituiertes Cyclo(C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>)alkyl, unsubstituiertes oder  
25 durch Halogen oder (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)Alkyl substituiertes  
Cyclo(C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>)alkenyl, (C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>)Alkinyl,  
1,2-Epoxy-prop-3-yl, Phenyl oder Phenyl, das ein oder  
zweifach durch Halogen, Nitro, Cyano, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)Alkyl,  
(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy)carbonyl oder (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)Alkoxy substituiert  
30 ist, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl)carbonyl, Phenylcarbonyl, wobei der  
Phenylring durch Halogen, Nitro, Cyano oder  
(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)Alkyl substituiert sein kann,  
  
einen Rest der Formeln

5



10



oder ein für die Landwirtschaft einsetzbares Kation,

15  $R^2$  ( $C_1-C_{12}$ )Alkyl oder ( $C_1-C_{12}$ )Alkyl, das bis zu zweifach durch ( $C_1-C_4$ )Alkoxyethoxy, Cyclo( $C_3-C_6$ )alkyl, Benzyloxy, Phenyl, Phenoxy, ( $C_1-C_4$ )Alkylthio, ( $C_1-C_4$ -Alkoxy)-carbonyl, Carboxy oder Carboxylat mit einem für die Landwirtschaft einsetzbares Kation, substituiert ist,

20  $R^3$  jeweils unabhängig voneinander ( $C_1-C_6$ )-Alkyl, Phenyl oder ( $C_3-C_6$ )-Alkenyl,

25  $R^4$  Wasserstoff, ( $C_1-C_{12}$ )Alkyl oder ( $C_1-C_{12}$ )Alkyl, das bis zu zweifach durch ( $C_1-C_6$ )Alkoxy, ( $C_1-C_4$ )Alkoxy-ethoxy, Hydroxy, Hydroxyimino, ( $C_1-C_4$ )-Alkoxyimino, Halogen, Cyclo( $C_3-C_6$ )alkyl, Benzyloxy, Cyano, Aminocarbonyl, Carboxy, ( $C_1-C_4$ -Alkoxy)-carbonyl, Formyl, Phenyl oder 30 Phenoxy substituiert ist, Phenyl oder Phenyl, das bis zu zweifach durch Halogen, Nitro, Cyano, ( $C_1-C_4$ )Alkyl oder ( $C_1-C_4$ )Alkoxy substituiert ist; ( $C_3-C_6$ )-Alkenyl, ( $C_3-C_6$ )Cycloalkyl, einen Rest der Formeln

35  $-NR^3R^{12}$ ,  $-OR^6$ ,  $-NH-CONH_2$ ,  $-NH-CS-NH_2$  oder  $-SO_2R^{13}$  oder

- $R^3$  und  $R^4$  gemeinsam mit dem Stickstoffatom an das sie gebunden sind, einen gesättigten oder ungesättigten gegebenenfalls benzokonensierten drei- bis siebengliedrigen Ring, der bis zu drei Heteroatome aus der Gruppe O, N oder S enthält und der unsubstituiert oder durch  $(C_1-C_4)$ Alkyl oder Halogen substituiert ist und eine Carbonylgruppe enthalten kann,
- $R^5$  H,  $(C_1-C_6)$ Alkyl oder Phenyl, oder im Falle  $R =$   
 $-CS-OR^5$  ein für die Landwirtschaft einsetzbares Kation,
- $R^6$  jeweils unabhängig voneinander H,  $(C_1-C_4)$ Alkyl oder Benzyl,
- $R^7$  jeweils unabhängig voneinander H,  $(C_1-C_{12})$ Alkyl, das unsubstituiert oder durch Phenyl, das unsubstituiert oder durch Halogen, Nitro, Cyano,  $(C_1-C_4)$ Alkyl oder  $(C_1-C_4)$ Alkoxy substituiert ist, durch Hydroxy, Cyano,  $(C_1-C_4-Alkoxy)$ -carbonyl,  $(C_1-C_4)$ -Alkylthio,  $(C_1-C_4)$ -Alkoxy, Cyclo( $C_5-C_7$ )alkyl oder Benzyloxy substituiert ist,  
 $(C_3-C_6)$ Alkenyl, Halogen( $C_3-C_6$ )Alkenyl, Halogen( $C_3-C_6$ )-alkenyl,  $(C_3-C_6)$ Alkynyl, Cyclo( $C_5-C_8$ )alkyl, Cyclo( $C_5-C_6$ )alkenyl,  $(C_1-C_6-Alkyl)$ carbonyl, Halogen( $C_1-C_6-alkyl$ )carbonyl,  $[(C_1-C_6-Alkyl)amino]$ carbonyl, Benzoyl, Halogenbenzoyl oder Methylbenzoyl
- $R^8$  jeweils unabhängig voneinander  $(C_1-C_6)$ Alkyl, das unsubstituiertes oder durch Phenyl, Cyclo( $C_5-C_7$ )alkyl,  $(C_1-C_4)$ Alkoxy,  $(C_1-C_4)$ Alkylthio oder Halogen substituiert ist,  
oder zwei Reste  $R^8$  gemeinsam mit Z und dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, einen

unsubstituierten oder durch  $(C_1-C_4)$ Alkyl, Hydroxy-  
 $(C_1-C_4)$ alkyl, Halogen $(C_1-C_4)$ alkyl oder Phenyl  
 substituierten 5- oder 6-gliedrigen gesättigten  
 heterocyclischen Ring;

5

$R^9$  jeweils unabhängig voneinander H, Halogen,  $(C_1-C_4)$ -  
 Alkyl, Nitro oder Cyano,

10

$R^{10}$  unabhängig voneinander H,  $(C_1-C_6)$ Alkyl, das  
 unsubstituiert oder durch  $(C_1-C_6)$ Alkoxy, Triazolyl  
 oder Imidazolyl substituiert ist, Cyclo $(C_3-C_6)$ alkyl,  
 $(C_3-C_6)$ Alkenyl, Phenyl oder Benzyl, oder beide Reste  
 $R^{10}$  gemeinsam mit dem Kohlenstoffatom, an das sie  
 gebunden sind, ein unsubstituiertes oder durch Methyl  
 oder Halogen substituiertes Cyclo- $(C_5-C_7)$ alkyl,

15

$R^{11}$   $(C_1-C_4)$ Alkyl, Phenyl,  $(C_1-C_6)$ -Alkyl)carbonyl, Benzyl,  
 Benzoyl, Halogenbenzyl, Halogenbenzoyl oder  
 Methylbenzoyl,

20

$R^{12}$  H,  $(C_1-C_4)$ Alkyl, Formyl,  $(C_1-C_6)$ -Alkyl)carbonyl,  
 Benzoyl, Halogenbenzoyl, Methylbenzoyl oder  
 Trihalogenacetyl,

25

$R^{13}$   $(C_1-C_4)$ Alkyl, Phenyl oder Methylphenyl,

m 0 oder 1

n eine ganze Zahl von 0 bis 5

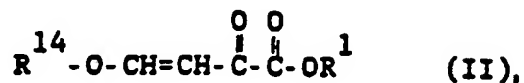
30

p eine ganze Zahl von 0 bis 4 und

q eine ganze Zahl von 0 bis 6

35 bedeuten,

dadurch gekennzeichnet, daß man eine Verbindung der Formel II



worin  $R^{14}$   $(C_1 - C_6)$  Alkyl bedeutet, mit einer Verbindung der Formel III



umsetzt und anschließend gegebenenfalls derivatisiert.

2. Pflanzenbehandlungsmittel, gekennzeichnet durch einen wirksamen Gehalt einer Verbindung der Formel I von Anspruch 1.
3. Pflanzenwachstumsregulierende Mittel, gekennzeichnet durch einen wirksamen Gehalt einer Verbindung der Formel I von Anspruch 1.
4. Mittel zum Schutz von Kulturpflanzen vor phytotoxischen Nebenwirkungen von Herbiziden, gekennzeichnet durch einen wirksamen Gehalt einer Verbindung der Formel I von Anspruch 1.
5. Verwendung der Verbindungen der Formel I zur Wachstumsregulierung von Pflanzen.
6. Verwendung der Verbindungen der Formel I zum Schutz von Kulturpflanzen vor phytotoxischen Nebenwirkungen von Herbiziden.
7. Verfahren zur Regulierung des Pflanzenwachstums, dadurch gekennzeichnet, daß man auf die Pflanzen oder die Anbaufläche eine wirksame Menge einer Verbindung der Formel I appliziert.



- 5 8. Verfahren zum Schutz von Kulturpflanzen vor phytotoxischen Nebenwirkungen von Herbiziden, dadurch gekennzeichnet, daß man auf die Kulturpflanzen oder die Anbaufläche eine wirksame Menge einer Verbindung der Formel I vor, nach oder gleichzeitig mit dem Herbizid appliziert.
- 10 9. Verfahren gemäß Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Herbizid ein Phenoxy-phenoxy- oder Heteroaryloxyphenoxy-carbonsäureester ist.



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 87 11 4161

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.4)
X	DE-A-1 670 382 (CHINOIN) * Seite 4 *	1	C 07 D 231/14 C 07 D 231/16 C 07 D 403/06 C 07 D 403/04 C 07 D 413/04 C 07 D 403/10 A 01 N 43/56
A	EP-A-0 151 866 (ELI LILLY) ---		
P,A	EP-A-0 204 242 (BAYER) ---		
P,A	EP-A-0 234 119 (MAY & BAKER) -----		
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.4)
			C 07 D 231/00 C 07 D 403/00 C 07 D 413/00 A 01 N 43/00
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschließdatum der Recherche 10-01-1988	Früher DE BUYSER I.A.F.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			
T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**